

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-501512

(P2004-501512A)

(43) 公表日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 L 33/00	H 0 1 L 33/00 C	4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/64	H 0 1 L 33/00 N	5 F 0 4 1
C 0 9 K 11/73	C 0 9 K 11/64 CPM	
	C 0 9 K 11/73 CPX	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 70 頁)

(21) 出願番号	特願2001-584500 (P2001-584500)	(71) 出願人	390041542
(86) (22) 出願日	平成13年5月15日 (2001.5.15)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(85) 翻訳文提出日	平成14年11月15日 (2002.11.15)		GENERAL ELECTRIC CO
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/015654		MPANY
(87) 国際公開番号	W02001/089001		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(87) 国際公開日	平成13年11月22日 (2001.11.22)		クタディ、リバーロード、1番
(31) 優先権主張番号	09/570, 932	(74) 代理人	100093908
(32) 優先日	平成12年5月15日 (2000.5.15)		弁理士 松本 研一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100105588
			弁理士 小倉 博
		(74) 代理人	100106541
			弁理士 伊藤 信和

最終頁に続く

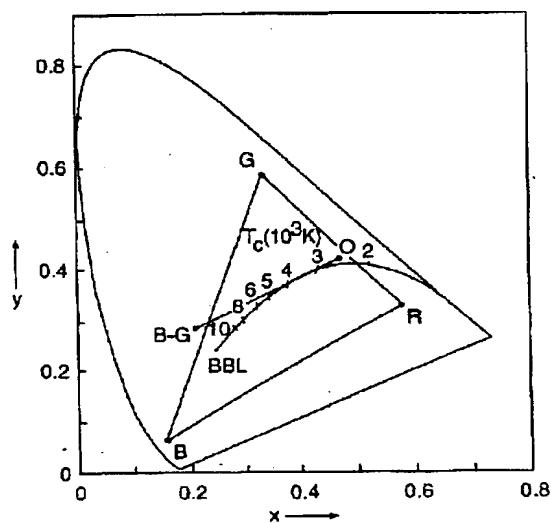
(54) 【発明の名称】 LED素子用の白色発光蛍光体ブレンド

(57) 【要約】

発光ダイオード (11) と、2以上のピーク発光波長を有する1種類以上の発光材料 (21) とを含む青緑色照明装置であって、2以上のピーク発光波長の発光CIE色座標がCIE色度図で五辺形の領域内に位置し、五辺形の頂点が下記のCIE色座標を有する青緑色照明装置が提供される。

e) $x=0.0137$ 及び $y=0.4831$ 、b) $x=0.2240$ 及び $y=0.3890$ 、c) $x=0.2800$ 及び $y=0.4500$ 、g) $x=0.2879$ 及び $y=0.5196$ 、並びにh) $x=0.0108$ 及び $y=0.7220$ 。かかる照明装置 (51) は、交通信号機 (41) の緑色灯として使用することができる。発光材料は、 $(Ba_{1-x}Eu_x)Mg_2Al_16O_{27}$ (「BAM」) 及び $(Ba_{1-x}Eu_x)Mg_{2-y}Mn_yAl_16O_{27}$ (「BAMMn」) 蛍光体 (式中、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.5$) のブレンドでよい。

【選択図】 図1



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

発光ダイオード(11)と、2以上のピーク発光波長を有する1種以上の発光材料(21)とを含む青緑色照明装置であって、前記2以上のピーク発光波長の発光CIE色座標がCIE色度図で五辺形の領域内に位置し、前記五辺形の頂点が下記のCIE色座標を有する青緑色照明装置。

- e) $x=0.0137$ 及び $y=0.4831$ 、
- b) $x=0.2240$ 及び $y=0.3890$ 、
- c) $x=0.2800$ 及び $y=0.4500$ 、
- g) $x=0.2879$ 及び $y=0.5196$ 、並びに
- h) $x=0.0108$ 及び $y=0.7220$ 。

【請求項2】

前記装置から放出される光は前記発光ダイオード(11)から放出される有意の可視成分を含まない、請求項1記載の装置。

【請求項3】

前記発光ダイオード(11)のピーク発光波長が360～420nmの範囲内にある、請求項2記載の装置。

【請求項4】

前記発光ダイオード(11)が370～405nmの範囲内にピーク発光波長を有するInGaN活性層を含む、請求項3記載の装置。

【請求項5】

前記発光材料(21)の発光CIE色座標が $x=0.1 \pm 0.05$ 及び $y=0.52 \pm 0.05$ である、請求項4記載の装置。

【請求項6】

前記1種以上の発光材料の発光CIE色座標がCIE色度図で四辺形の領域内に位置し、前記四辺形の頂点が下記のCIE色座標を有する、請求項1記載の装置。

- a) $x=0.000$ 及び $y=0.506$ 、
- b) $x=0.224$ 及び $y=0.389$ 、
- c) $x=0.280$ 及び $y=0.450$ 、並びに
- d) $x=0.000$ 及び $y=0.730$ 。

【請求項7】

前記1種以上の発光材料の発光CIE色座標がCIE色度図で四辺形の領域内に位置し、前記四辺形の頂点が下記のCIE色座標を有する、請求項1記載の装置。

- e) $x=0.0137$ 及び $y=0.4831$ 、
- f) $x=0.2094$ 及び $y=0.3953$ 、
- g) $x=0.2879$ 及び $y=0.5196$ 、並びに
- h) $x=0.0108$ 及び $y=0.7220$ 。

【請求項8】

前記1種以上の発光材料(21)が単一の $\text{AMgAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 蛍光体を含み、AがBa、Ca及びSrの1種以上を含む、請求項1記載の装置。

【請求項9】

前記 $\text{AMgAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 蛍光体が $\text{AMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 蛍光体を含み、Aが90%以上のBaを含む、請求項8記載の装置。

【請求項10】

前記 $\text{AMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 蛍光体が $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mg}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ 蛍光体を含み、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ である、請求項9記載の装置。

【請求項11】

前記1種以上の発光材料(21)が

- i) $\text{EO}^*\text{AlO}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 蛍光体(式中、EはBa、Sr及びCaの1種以

(3)

上を含む)、

i i) $\text{EAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体 (式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)、及び

i i i) $\text{GAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体 (式中、GはK、Li、Na及びRbの1種以上を含む)

から選択される単一の蛍光体を含む、請求項1記載の装置。

【請求項12】

前記 $\text{EO*AlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体が $\text{xBaO*6Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ を含み、前記 $\text{EAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{12-y}\text{Mn}_y\text{O}_{19-0.5y}$ を含み、前記 $\text{GAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{11-y}\text{Mn}_y\text{O}_{11.07-0.5y}$ を含む、請求項11記載の装置。

【請求項13】

前記1種以上の発光材料(21)が、505nmより短い第1のピーク発光波長を有する第1の蛍光体及び505nmより長い第2のピーク発光波長を有する第2の蛍光体を含む、請求項1記載の装置。

【請求項14】

前記第1のピーク発光波長が440～455nmの範囲内にあり、前記第2のピーク発光波長が510～525nmの範囲内にある、請求項13記載の装置。

【請求項15】

前記第1の蛍光体が材料(21)が

a) AMgAlO:Eu^{2+} 蛍光体 (式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上を含む)、

b) DPOCl:Eu^{2+} 蛍光体 (式中、DはSr、Ba、Ca及びMgの1種以上を含む)、

c) EO*AlO:Eu^{2+} 蛍光体 (式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)、

d) EAlO:Eu^{2+} 蛍光体 (式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)、及び

e) GAlO:Eu^{2+} 蛍光体 (式中、GはK、Li、Na及びRbの1種以上を含む)

の1種以上を含む、請求項14記載の装置。

【請求項16】

前記第2の蛍光体が材料(21)が

f) $\text{AMgAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体 (式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上を含む)、

g) $\text{EO*AlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体 (式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)、

h) $\text{EAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体 (式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)、及び

i) $\text{GAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体 (式中、GはK、Li、Na及びRbの1種以上を含む)

の1種以上を含む、請求項15記載の装置。

【請求項17】

前記 AMgAlO:Eu^{2+} 蛍光体が $\text{AMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ (式中、Aは90%以上のBaを含む) を含み、前記 DPOCl:Eu^{2+} 蛍光体が $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ を含み、前記 $\text{AMgAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体が $\text{AMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (式中、Aは90%以上のBaを含む) を含み、前記 EO*AlO:Eu^{2+} 蛍光体が $\text{xBaO*6Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ を含み、前記 EAlO:Eu^{2+} 蛍光体が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ を含み、前記 GAlO:Eu^{2+} 蛍光体が $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{11}\text{O}_{11.07}$ を含み、前記

(4)

$\text{EO} \cdot \text{AlO} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体が $x \text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ を含み、前記 $\text{EAlO} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x) \text{Al}_{12-y}\text{Mn}_y\text{O}_{19-0.5y}$ を含み、前記 $\text{GAlO} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x) \text{Al}_{11-y}\text{Mn}_y\text{O}_{11.07-0.5y}$ を含む、請求項 15 記載の装置。

【請求項 18】

前記 $\text{AMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x) \text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ (式中、 $0 < x \leq 0.2$) を含み、前記 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{Sr}_{1-y-z}\text{Ba}_y\text{Ca}_z)_5-x\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (式中、 $0.01 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.1, 0 \leq z \leq 0.1$) を含み、前記 $\text{AMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x) \text{Mg}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ (式中、 $0 < x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.5$) を含み、前記 $x \text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $\text{Ba}_{0.73}\text{Eu}_{0.07}\text{Mn}_{0.20}\text{Al}_{10.9}\text{O}_{17.2}$ を含み、前記 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x) \text{Al}_{12-y}\text{Mn}_y\text{O}_{19-0.5y}$ 蛍光体が $(\text{Ba}_{0.86}\text{Eu}_{0.14}) \text{Al}_{11.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{18.80}$ を含み、前記 $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x) \text{Al}_{11-y}\text{Mn}_y\text{O}_{11.07-0.5y}$ 蛍光体が $(\text{K}_{0.86}\text{Eu}_{0.14}) \text{Al}_{10.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{10.97}$ を含む、請求項 17 記載の装置。

【請求項 19】

前記第 1 の蛍光体が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x) \text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ (式中、 $0 < x \leq 0.2$) を含み、前記第 2 の蛍光体が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x) \text{Mg}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ (式中、 $0 < x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.5$) を含む、請求項 18 記載の装置。

【請求項 20】

前記 1 種以上の発光材料 (21) が、前記第 1 の蛍光体及び前記第 2 の蛍光体を約 30 : 70 ~ 約 8 : 92 の重量比で含む、請求項 19 記載の装置。

【請求項 21】

前記第 1 の蛍光体と前記第 2 の蛍光体との重量比が約 18 : 82 である、請求項 20 記載の装置。

【請求項 22】

前記第 1 の蛍光体及び前記第 2 の蛍光体が散在しているか、或いは前記第 1 の蛍光体及び前記第 2 の蛍光体が別個の重なり合った層をなす、請求項 21 記載の装置。

【請求項 23】

前記第 1 の蛍光体及び前記第 2 の蛍光体の少なくとも一方が 2 種以上の蛍光体のブレンドを含む、請求項 13 記載の装置。

【請求項 24】

前記発光ダイオード (11) を収容したシェル (17) と、
前記シェル (17) と前記発光ダイオード (11) との間に配置された封入材料 (19) とをさらに含んでいて、前記 1 種以上の発光材料が 1 種以上の蛍光体を含むと共に、

- 前記蛍光体が前記発光ダイオード (11) の表面に塗布されているか、
- 前記蛍光体が前記封入材料 (19) 中に散在しているか、或いは
- 前記蛍光体が前記シェル (17) に塗布されている、請求項 1 記載の装置。

【請求項 25】

前記青緑色照明装置 (51) を収容する交通信号機ハウジング (43) と、前記青緑色照明装置 (51) の前方に配置された交通信号灯レンズ (45) とをさらに含む、請求項 24 記載の装置。

【請求項 26】

Eu^{2+} 活性化剤から放出された放射が第 1 のピーク発光波長を生じ、 Mn^{2+} 活性化剤から放出された放射が第 2 のピーク発光波長を生じる、請求項 1 記載の装置。

【請求項 27】

ハウジング (43) と、
1 以上のレンズ (45) と、
420 nm 以下のピーク発光波長を有する放射源 (1) と、

(5)

2以上のピーク発光波長を有する1種以上の発光材料(3)とを含む交通信号機であって、前記2以上のピーク発光波長の発光CIE色座標がCIE色度図で四辺形の領域内に位置し、前記四辺形の頂点が下記のCIE色座標を有する、交通信号機。

- a) $x=0.000$ 及び $y=0.506$ 、
- b) $x=0.224$ 及び $y=0.389$ 、
- c) $x=0.280$ 及び $y=0.450$ 、並びに
- d) $x=0.000$ 及び $y=0.730$ 。

【請求項28】

前記放射源(1)が発光ダイオード(11)を含む、請求項27記載の交通信号機。

【請求項29】

前記2以上のピーク発光波長の発光CIE色座標が $x=0.1\pm0.05$ 及び $y=0.52\pm0.05$ である、請求項28記載の交通信号機。

【請求項30】

前記1種以上の発光材料(1)が、 $(Ba_{1-x}Eu_x)Mg_2Al_{16}O_{27}$ 蛍光体(式中、 $0<x\leq0.2$)と $(Ba_{1-x}Eu_x)Mg_{2-y}Mn_yAl_{16}O_{27}$ 蛍光体(式中、 $0<x\leq0.2$ 、 $0<y\leq0.5$)とを約30:70～約8:92の重量比で混合したブレンドを含む、請求項29記載の交通信号機。

【請求項31】

前記重量比が約18:82である、請求項30記載の交通信号機。

【請求項32】

第1のピーク発光波長を有する第1の蛍光体粉末と第2のピーク発光波長を有する第2の蛍光体粉末とを混合して、CIE色度図で五辺形の領域内に位置する発光CIE色座標を有し、前記五辺形の頂点が下記のCIE色座標を有するような蛍光体粉末混合物を調製する工程と、

前記蛍光体粉末混合物(3、21)を放射源(1)に隣接して青緑色照明装置内に配置する工程とを含む青緑色照明装置の製造方法。

- e) $x=0.0137$ 及び $y=0.4831$ 、
- b) $x=0.2240$ 及び $y=0.3890$ 、
- c) $x=0.2800$ 及び $y=0.4500$ 、
- g) $x=0.2879$ 及び $y=0.5196$ 、並びに
- h) $x=0.0108$ 及び $y=0.7220$ 。

【請求項33】

前記放射源(1)が発光ダイオード(11)を含む、請求項32記載の方法。

【請求項34】

前記発光ダイオード(11)のピーク発光波長が370～405nmの範囲内にあり、前記蛍光体粉末混合物(21)の発光CIE色座標が $x=0.1\pm0.05$ 及び $y=0.52\pm0.05$ である、請求項33記載の方法。

【請求項35】

前記混合工程が、

- a) $AMgAlO:Eu^{2+}$ 蛍光体(式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上を含む)、及び
 - b) $DPOCl:Eu^{2+}$ 蛍光体(式中、DはSr、Ba、Ca及びMgの1種以上を含む)
- の1種以上から選択される第1の蛍光体粉末と、
- c) $AMgAlO:Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 蛍光体(式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上を含む)、
 - d) $EaO*AlO:Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 蛍光体(式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)、
 - e) $EAlO:Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 蛍光体(式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)、及び

(6)

f) $\text{Ga}10:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体 (式中、GはK、Li、Na及びRbの1種以上を含む) の1種以上から選択される第2の蛍光体粉末とを混合することを含む、請求項34記載の方法。

【請求項36】

前記第1の蛍光体粉末と前記第2の蛍光体粉末とを混合する前記工程が、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ (式中、 $0 < x \leq 0.2$) と $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ (式中、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.5$) とを約30:70～約8:92の重量比で混合することを含む、請求項35記載の方法。

【請求項37】

前記重量比が約18:82である、請求項36記載の方法。

【請求項38】

前記発光ダイオード(11)をシェル(17)内に配置する工程と、前記シェル(17)に封入材料(19)を充填する工程とをさらに含む、請求項33記載の方法。

【請求項39】

a) 前記蛍光体粉末混合物と溶媒とを含む懸濁液を前記発光ダイオード(11)の表面に塗布し、前記懸濁液を乾燥させる工程、

b) 前記封入材料(19)中に前記蛍光体粉末混合物(21)を散在させる工程、或いは

c) 前記蛍光体粉末混合物と溶媒とを含む懸濁液を前記シェル(17)に塗布し、前記懸濁液を乾燥させる工程をさらに含む、請求項38記載の方法。

【請求項40】

前記蛍光体粉末混合物(21)の発光CIE色座標がCIE色度図で四辺形の領域内に位置し、前記四辺形の頂点が下記のCIE色座標を有する、請求項32記載の方法。

a) $x=0.000$ 及び $y=0.506$ 、

b) $x=0.224$ 及び $y=0.389$ 、

c) $x=0.280$ 及び $y=0.450$ 、並びに

d) $x=0.000$ 及び $y=0.730$ 。

【請求項41】

前記照明装置(51)を交通信号機ハウジング(43)内に配置する工程をさらに含む、請求項40記載の方法。

【請求項42】

前記蛍光体粉末混合物の発光CIE色座標がCIE色度図で四辺形の領域内に位置し、前記四辺形の頂点が下記のCIE色座標を有する、請求項32記載の方法。

e) $x=0.0137$ 及び $y=0.4831$ 、

f) $x=0.2094$ 及び $y=0.3953$ 、

g) $x=0.2879$ 及び $y=0.5196$ 、並びに

h) $x=0.0108$ 及び $y=0.7220$ 。

【請求項43】

前記照明装置を自動車用ディスプレイ内に配置する工程をさらに含む、請求項42記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

本発明は一般に白色光照明装置に関し、具体的には、発光ダイオード(「LED」)から放出された紫外線を白色光に変換するためのセラミック蛍光体ブレンドに関する。

【0002】

白色発光LEDは、液晶ディスプレイのバックライト並びに小型の常用ランプ及び蛍光ランプの代替品として使用されている。S. Nakamura他、"The Blue Laser Diode" 10.4章、216～221頁(Springer社、1997

(7)

)(その記載内容は援用によって本明細書の一部をなす)に記載されているように、白色発光LEDは青色発光半導体LEDの出力面にセラミック蛍光体層を形成することによって製造される。従来、青色LEDはInGa_{0.49}N_{0.51}単一量子井戸型LEDであり、蛍光体は式 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ のセリウム添加イットリウムアルミニウムガーネット(「YAG:Ce」)である。LEDから放出された青色光は蛍光体を励起して黄色光を放出させる。LEDから放出された青色光は蛍光体を透過し、蛍光体から放出された黄色光と混合される。観察者は青色光と黄色光との混合光を白色光として感知する。

【0003】

しかし、青色LED-YAG:Ce蛍光体の白色光照明装置は以下の短所を有する。従来の青色LED-YAG:Ce蛍光体装置は、太陽光に匹敵する6000~8000Kの範囲内の高い色温度及び約70~75の典型的な演色指数(CRI)を有する白色光を生ずる。換言すれば、この装置の色度又は色座標は図1に示すCIE色度図で6000K及び8000Kの色温度の間の黒体軌跡(「BBL」)に隣接して位置する。この装置の色温度は、蛍光体の厚さを増大させることで低下させることができる。しかし、蛍光体の厚さが増すと装置の効率が低下してしまう。

【0004】

色温度が比較的高くCRIの比較的低い青色LED-YAG:Ce蛍光体照明装置は極東の照明市場の顧客には受入れられるが、北米市場の顧客は一般に色温度の低い照明装置を好み、ヨーロッパ市場の顧客は一般にCRIの高い照明装置を好む。例えば、北米の顧客は一般に3000~4100Kの範囲内の色温度を有する装置を好み、ヨーロッパの顧客は一般にCRIが90を上回る装置を好む。

【0005】

図1に示す色度座標及びCIE色度図は、K. H. Butler, "Fluorescent Lamp Phosphors" (ペンシルヴェニア州立大学出版局、1980)98~107頁、及びG. Blasse他, "Luminescent Materials" (Springer-Verlag社、1994)109~110頁など幾つかの教科書に詳細に説明されており、その記載内容は援用によって本明細書の一部をなす。BBLに沿って位置する色度座標(すなわち、色点)は、プランクの方程式 $E(\lambda) = A\lambda^{-5} / (e^{(B/T)} - 1)$ に従う。式中、Eは発光強度、 λ は発光波長、Tは黒体の色温度、A及びBは定数である。BBL上又はその近傍に位置する色座標は、観察者に快い白色光を生ずる。CRIは、照明装置の演色性と黒体放射体の演色性との類似度を示す相対的測度である。照明装置で照明された一組の試験色の色座標が黒体放射体で照射された同じ試験色の座標と同じであれば、CRIは100に等しい。

【0006】

青色LED-YAG:Ce蛍光体装置のもう一つの短所は、LEDの色出力(例えば、スペクトル出力分布及びピーク発光波長)がLED活性層のバンドギャップ幅及びLEDに印加される電力と共に変化することである。製造時、実際のバンドギャップ幅が所望の幅と大小異なる活性層を有するLEDが一定の比率で製造される。従って、かかるLEDの色出力は所望のパラメーターからずれる。さらに、特定のLEDのバンドギャップが所望の幅を有していても、LEDの動作時にLEDに印加される電力は所望の値からはずれることが多々ある。これもLEDの色出力が所望のパラメーターからずれる原因となる。装置から放出される光はLEDからの青色成分を含むので、LEDの色出力が所望のパラメーターからずれると、装置からの光出力も所望のパラメーターからずれる。所望のパラメーターからのずれが大きくなると、装置の色出力は非白色(すなわち、青味又は黄味がかった白色)に見える。

【0007】

さらに、青色LED-YAG:Ce蛍光体装置の色出力は、LEDランプ製造時に往々にして不可避的かつ日常的に起こる所望のパラメーターからのずれ(すなわち、製造時の系統の変動)により大きく変化する。装置の色出力が蛍光体の厚さに非常に敏感だからである。蛍光体が薄すぎると、LEDから放出される光が蛍光体を通過する量は所望の量を超

(8)

える。すると、青色LEDの出力が優勢になるため、LED-蛍光体複合装置の光出力は青味がかって見える。他方、蛍光体が厚すぎると、厚いYAG:Ce蛍光体層を通過する青色LED光が所望の量よりも少なくなる。そこでYAG:Ce蛍光体の黄色出力が優勢になるため、LED-蛍光体複合装置は黄味がかって見える。

【0008】

従って、蛍光体の厚さは従来の装置の色出力に影響を及ぼす重要な変数である。残念ながら、青色LED-YAG:Ce蛍光体装置の大規模生産に際して蛍光体の正確な厚さを制御することは困難である。蛍光体の厚さが変動する結果、装置の出力が白色光照明用途には不適當となる場合が多々ある。つまり、装置の色出力が非白色（すなわち、青味又は黄味がかった色）に見えるため、青色LED-YAG:Ce蛍光体装置の製造歩留りが許容し得ないほど低下してしまう。

【0009】

また、青色LED-YAG:Ce蛍光体装置は、青色光と黄色光との分離に原因するハロー効果も示す。LEDは、方向性をもって青色光を放出する。しかし、蛍光体は黄色光を等方的に（すなわち、すべての方向に）放出する。従って、装置からの光出力を垂直に（すなわち、LEDからの発光を直視するように）見ると、光は青味がかった白色に見える。他方、光出力を一定の角度から見ると、黄色蛍光体発光が優勢になるに光は黄味がかって見える。かかる装置からの光出力を平坦な表面に投射すると、青味がかった領域の周囲に黄味がかった光輪が現われる。本発明は、上述の問題を解消もしくは少なくとも低減することを目的とする。

【0010】

【発明の概要】

本発明の一態様によれば、発光ダイオードと、約575～約620nmのピーク発光波長を有する第1の発光材料と、第1の発光材料とは異なる約495～約550nmのピーク発光波長を有する第2の発光材料と、第1及び第2の発光材料とは異なる約420～約480nmのピーク発光波長を有する第3の発光材料とを含む白色光照明装置が提供される。

【0011】

本発明の別の態様によれば、3種類以上の蛍光体を含む白色発光蛍光体ブレンドであって、360～420nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射に応答して蛍光体ブレンドから放出される白色光が3000～6500Kの範囲内の色温度、70を上回るCRI、及び200lm/Wを上回る視感度を有する白色発光蛍光体ブレンドが提供される。

【0012】

本発明の別の態様によれば、
放射源と、

第1の APO:Eu^{2+} , Mn^{2+} 蛍光体（式中、AはSr、Ca、Ba及びMgの1種以上を含む）と、

a) ASiO:Eu^{2+} 蛍光体（式中、AはBa、Ca、Sr及びMgの1種以上を含む）、

b) ADSiO:Eu^{2+} 蛍光体（式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上を含み、DはMg及びZnの1種以上を含む）、及び

c) AAlO:Eu^{2+} 蛍光体（式中、AはBa、Sr及びCaの1種以上を含む）

の1種以上から選択される第2の蛍光体と、

d) AMgAlO:Eu^{2+} 蛍光体（式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上を含む）、

e) DPOCl:Eu^{2+} 蛍光体（式中、DはSr、Ba、Ca及びMgの1種以上を含む）、及び

f) EO*AlO:Eu^{2+} 蛍光体（式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む）

g) EAlO:Eu^{2+} 蛍光体（式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む）、及び

(9)

h) GaInO:Eu^{2+} 蛍光体 (式中、GはK、Li、Na及びRbの1種以上を含む)

の1種以上から選択される第3の蛍光体と

を含む白色光照明装置が提供される。

【0013】

本発明の別の態様によれば、約575～約620 nmのピーク発光波長を有する第1の蛍光体粉末と、約495～約550 nmのピーク発光波長を有する第2の蛍光体粉末と、約420～約480 nmのピーク発光波長を有する第3の蛍光体粉末とをブレンドして蛍光体粉末混合物を調製する工程と、該蛍光体粉末混合物を発光ダイオードに隣接して白色光照明装置内に配置する工程とを含む白色光照明装置の製造方法が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】

先行技術での問題点を考慮すれば、装置の動作時及び製造プロセスにおける変動 (例えば、LEDの電力、LED活性層のバンドギャップ幅、及び発光材料の厚さの変動) による影響の少ない色出力を生じる白色光照明装置を得ることが望ましい。本発明者等は、放射源-発光材料装置の色出力が放射源 (例えば、LED) から放出される有意の可視放射を含まなければ、かかる装置の色出力はかかる変動による影響が低下するという知見を得た。この場合、装置の色出力はLEDの電力、バンドギャップ幅及び発光材料によって有意には変化しない。「発光材料」という用語は、好ましくはばら粉末又は充填粉末の形態の蛍光体を包含する。

【0015】

装置から放出される白色光が放射源 (例えば、LED) から放出される有意の可視成分を含まなければ、装置の色出力は発光材料の厚さによって有意には変化しない。従って、発光材料 (例えば、蛍光体) を通過するLED放射の量は装置の色出力に影響を及ぼさない。これは、少なくとも2通りの方法で達成できる。

【0016】

装置の色出力に対する影響を回避する方法の一つは、人間の目には見えない波長の放射を放出する放射源を使用することである。例えば、人間の目には見えない380 nm以下の波長を有する紫外線 (UV) を放出するようにLEDを構成すればよい。さらに、人間の目は波長380～400 nmの紫外線及び波長400～420 nmの紫色光にはさほど敏感でない。従って、LEDから放出される放射の波長が420 nm以下のときは、LEDから放出される放射が蛍光体を通過するか否かを問わず、LED-蛍光体装置の色出力は実質的な影響を受けなくなる。これは、波長約420 nm以下の放射は人間の目にはほとんど見えないためである。

【0017】

装置の色出力に対する影響を回避するための第2の方法は、放射源からの放射を通過させない厚い発光材料を使用することである。例えば、LEDが420～650 nmの可視光を放出する場合に、蛍光体の厚さが装置の色出力に影響を及ぼさないようにするには、LEDから放出される可視光の大半が蛍光体を通過しないように蛍光体を十分な厚さにすべきである。ただし、装置の色出力への影響を回避するこの方法は可能ではあるが、装置の出力効率を低下させるので好ましくない。

【0018】

上記いずれの場合も、装置から放出される可視光の色は専ら使用する発光材料の種類に依存する。そこで、LED-蛍光体装置が白色光を放出するようにするには、蛍光体はLED放射による照射時に白色光を放出すべきである。

【0019】

さらに、2種類以上の蛍光体を使用することで、白色光の色特性を所望の色パラメーターに適合するように変化させることができる。例えば、特定の蛍光体を特定の比率で選択することで、白色光の色温度及びCRI又は装置の視感度を最適化することができる。例えば、北米市場で望ましい3000～6500 Kの色温度、70を上回るCRI及び300 lm/Wを上回る視感度を有する白色光照明装置が得られるように蛍光体比率を選択して

(10)

もよい。フラッシュライト用としては、4000～6500 Kの色温度が特に望ましい。別法として、ヨーロッパ市場で望ましい3000～4100 Kの色温度、90を上回るCRI及び200 lm/Wを上回る視感度を有する白色光照明装置が得られるように他の蛍光体比率を選択してもよい。

【0020】

本発明者等は、約575～620 nmの範囲内にピーク発光波長を有する第1の橙色発光蛍光体、約495～約550 nmの範囲内にピーク発光波長を有する第2の青緑色発光蛍光体、及び約420～約480 nmのピーク発光波長を有する第3の青色発光蛍光体を併用すると、観察者はこれらの複合発光を白色光として感知することを見出した。さらに、照明装置のCRIを高めるため、約620～約670 nmのピーク発光波長を有する第4の赤色発光蛍光体を任意成分として添加してもよい。

【0021】

図2は上記の原理を模式的に示す。図2では、LEDのような放射源1から放出された放射2が、3種類の発光材料層3（例えば、上記のような第1、第2及び第3の蛍光体）に入射する。放射2は、人間の目が感じない波長（例えば、420 nm以下の波長）を有し得る。別法では、蛍光体3は有意の放射2を反対側に通過させない程度の厚さを有し得る。入射した放射2を吸収した後、第1の蛍光体は575～620 nmの範囲内にピーク発光波長を有する橙色光4を放出し、第2の蛍光体は495～550 nmの範囲内にピーク発光波長を有する青緑色光5を放出し、第3の蛍光体は420～480 nmの範囲内にピーク発光波長を有する青色光6を放出する。第4の蛍光体が存在する場合、620～670 nmの範囲内にピーク発光波長を有する赤色光7を放出する。観察者8は、橙色光4、青緑色光5、青色光6及び任意要素の赤色光7の組合せを白色光9として感知する。図2は、混色の概念を例示するため、異なる色の光4、5、6及び7が別個の蛍光体領域から発生することを模式的に示す。ただし、各蛍光体を混合して単一の混合蛍光体層3を形成すれば、光4、5、6及び7が同一領域及び／又は蛍光体全体から放出されるようになる。

【0022】

蛍光体やシンチレーターのような発光材料を放射源と併用することで、白色光照明装置を形成することができる。なお、発光材料は放射源の特定の発光波長で高い量子効率を有するのが好ましい。さらに、各々の発光材料は他の発光材料から放出される可視光波長に対して透明であるのが好ましい。

【0023】

1. 放射源

放射源1は、蛍光体からの発光を生起させることのできる放射源からなるものであればよい。好ましくは、放射源1はLEDからなる。ただし、放射源1は蛍光ランプ又は高圧水銀灯中の水銀などのガス或いはプラズマディスプレイ中のNe、Ar及び／又はXeなどの貴ガスからなるものでもよい。

【0024】

放射源1は、例えば、LEDから放出された放射2が蛍光体に入射したときに蛍光体3から観察者8に白く見える放射9を放出させるLEDからなるものであればよい。例えば、LEDは適宜III-V、II-VI又はIV-IV半導体層を基材とし、360～420 nmの発光波長を有する半導体ダイオードからなるものでよい。例えば、LEDはGaN、ZnSe又はSiC半導体を基材とする1以上の半導体層を含むものでもよい。また、所望に応じて、LEDは活性領域内に1以上の量子井戸を含んでいてもよい。好ましくは、LEDの活性領域はGaN、AlGaN及び／又はInGaN半導体層からなるp-n接合を含んでいてもよい。p-n接合は、薄い非ドープInGaN層又は1以上のInGaN量子井戸で隔離してもよい。LEDは、360～420 nmの範囲内、好ましくは370～405 nmの範囲内、最も好ましくは370～390 nmの範囲内に発光波長を有し得る。ただし、発光波長が420 nmよりも長いLEDを、LEDからの放出光が蛍光体を通過しないような厚さの厚い蛍光体と併用してもよい。例えば、LEDは370、

(11)

375、380、390又は405 nmのような波長を有し得る。

【0025】

以上、白色光照明装置の放射源1については半導体発光ダイオードとして説明してきた。ただし、本発明の放射源は半導体発光ダイオードのみに限定されない。例えば、放射源はレーザーダイオード又は有機発光ダイオード(OLE D)からなるものでもよい。上記の好ましい白色光照明装置は単一の放射源1を含む。ただし、放出される白色光を改善したり或いは放出される白色光を異なる色の光と混合するため、所望に応じて装置内に複数の放射源を使用してよい。例えば、ディスプレイ装置内で白色光照明装置を赤色、緑色及び／又は青色発光ダイオードと併用してもよい。

【0026】

2. 第1の蛍光体

第1の発光材料は、放射源1からの入射放射2に応答して約575～約620 nmのピーク発光波長を有する可視光を放出する蛍光体であればよい。放射源1が360～420 nmの範囲内にピーク発光波長を有するLEDからなる場合、第1の蛍光体は、360～420 nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射に対して575～620 nmの範囲内にピーク発光波長並びに高い相対視感度及び量子効率を有する商業的に入手可能な蛍光体からなるものであればよい。

【0027】

好ましくは、第1の蛍光体は $\text{APO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (式中、AはSr、Ca、Ba及びMgの1種以上を含む)を含む。最も好ましくは、第1の蛍光体はユウロピウム及びマンガンをドープしたピロリン酸アルカリ土類金属塩蛍光体 $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ を含む。かかる蛍光体は、 $(\text{A}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (式中、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$)と書くことができる。好ましくは、Aはストロンチウムイオンである。この蛍光体は、LEDから放出される360～420 nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射に対して高い視感度及び高い量子効率を有するので、LED放射源用として好ましい。別法として、第1の蛍光体は $\text{A}_3\text{P}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (式中、AはSr、Ca、Ba及びMgの1種以上を含む)からなるものでもよい。

【0028】

Eu^{2+} 及び Mn^{2+} をドープしたピロリン酸アルカリ土類金属塩蛍光体では、Euイオンは一般に増感剤として作用し、Mnイオンは一般に活性化剤として作用する。すなわち、Euイオンは放射源から放出された入射エネルギー(すなわち、光子)を吸収し、吸収エネルギーをMnイオンに伝達する。Mnイオンは吸収・伝達されたエネルギーによって励起状態に高められ、AイオンがSrイオンからなるときは約575 nmから595 nmまで変化するピーク波長をもつ幅の広い放射バンドを放出する。別法として、Aは50モル%のSrイオンと50モル%のMgイオンからなるものとし、 $\text{APO}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体が約615 nmのピーク波長を有する $\text{SrMgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体となるようにしてもよい。

【0029】

3. 第2の蛍光体

第2の発光材料は、放射源1からの入射放射2に応答して約495～約550 nmのピーク発光波長を有する可視光を放出する蛍光体であればよい。放射源1が360～420 nmの範囲内にピーク発光波長を有するLEDからなる場合、第2の蛍光体は、360～420 nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射に対して495～550 nmの範囲内にピーク発光波長並びに高い相対視感度及び量子効率を有する商業的に入手可能な蛍光体からなるものであればよい。例えば、下記の3種類の Eu^{2+} 活性化ケイ酸アルカリ土類金属塩及びアルミン酸アルカリ土類金属塩蛍光体がこの基準に適合する。

【0030】

かかる蛍光体の一つは、二価ユウロピウムで活性化されたケイ酸アルカリ土類金属塩蛍光体 $\text{ASiO}:\text{Eu}^{2+}$ (式中、AはBa、Ca、Sr及びMgの1種以上を含む)である。好ましくは、 $\text{ASiO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は組成 $\text{A}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ を有し、Aは好

(12)

ましくは60%以上のBa、30%以下のSr、及び10%以下のCaからなる。AがBa又はCaからなる場合、蛍光体のピーク発光波長は約505nmである。AがSrからなる場合、蛍光体のピーク発光波長は約580nmである。従って、所望のピーク波長を得るため、Aは最も好ましくはBaイオンのみ或いは少量のCa及び/又はSrイオンを含むBaイオンからなる。

【0031】

ケイ酸アルカリ土類金属塩蛍光体では、ユウロピウム活性化剤はアルカリ土類金属の格子部位を置換するので、蛍光体は $(Ba, Sr, Ca)_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ (式中、 $0 < x \leq 0.2$) と書くことができる。ケイ酸アルカリ土類金属塩蛍光体はその他の不純物及びドーパントを含んでいてもよい。例えば、蛍光体は粉末加工中にフッ素含有フラックス化合物 (例えば、 BaF_2 又は EuF_3) から混入した少量のフッ素を含んでいてもよい。

【0032】

その他の二価ユウロピウムで活性化されたケイ酸アルカリ土類金属塩蛍光体 $ADSiO:Eu^{2+}$ (式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上を含み、DはMg及びZnの1種以上を含む) も第2の蛍光体として適している。好ましくは、 $ADSiO:Eu^{2+}$ 蛍光体は組成 $A_2DSi_2O_7:Eu^{2+}$ を有する。各同形蛍光体のピーク発光波長及び相対量子効率を下記の表Iに示す。

【0033】

【表1】

表I

	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D
	Ca	Mg	Sr	Mg	Sr	Zn	Sr/ Ba	Mg	Ba	Mg	Ba	Zn
ピークλ	535		470		470		440		500		505	

【0034】

従って、所望のピーク波長を得るため、Aは最も好ましくはBaイオンのみ或いは少量のCa又はSrイオンを含むBaイオンからなる。

【0035】

ケイ酸アルカリ土類金属塩蛍光体では、ユウロピウム活性化剤はアルカリ土類金属の格子部位を置換するので、蛍光体は $(A_{1-x}Eu_x)_2DSiO_7$ (式中、 $0 < x \leq 0.2$) と書くことができる。ケイ酸アルカリ土類金属塩蛍光体はその他の不純物及びドーパントを含んでいてもよい。例えば、かかる蛍光体は粉末加工中にフッ素含有フラックス化合物 (例えば、 BaF_2 又は EuF_3) から混入した少量のフッ素を含んでいてもよい。

【0036】

また、二価ユウロピウムで活性化されたアルミン酸アルカリ土類金属塩蛍光体 $AAIO:Eu^{2+}$ (式中、AはBa、Sr及びCaの1種以上を含む) も第2の蛍光体として用いるのに適している。好ましくは、 $AAIO:Eu^{2+}$ 蛍光体は組成 $AAI_2O_4:Eu^{2+}$ を有し、Aは50%以上のSrからなり、好ましくは80%以上のSr及び20%以下のBaからなる。AがSrからなる場合、蛍光体のピーク発光波長は約505nmである。AがSrからなる場合、蛍光体のピーク発光波長は約520nmである。AがCaからなる場合、蛍光体のピーク発光波長は約440nmである。従って、所望のピーク波長を得るため、Aは最も好ましくはSrイオン或いはSr及びBaイオンからなる。

【0037】

アルミン酸アルカリ土類金属塩蛍光体では、ユウロピウム活性化剤はアルカリ土類金属の格子部位を置換するので、蛍光体は $(A_{1-x}Eu_x)_2Al_2O_4$ (式中、 $0 < x \leq 0$)

(13)

2)と書くことができる。アルミン酸アルカリ土類金属塩蛍光体はその他の不純物及びドーパント（例えば、フッ素から混入したフッ素）を含んでいてもよい。

【0038】

ユウロピウムで活性化されたケイ酸アルカリ土類金属塩蛍光体は、G. Blasse他, "Fluorescence of Eu^{2+} Activated Silicates" 23 Philips Res. Repts., 189~200 (1968) (その記載内容は援用によって本明細書の一部をなす) に詳細に記載されている。

ユウロピウムで活性化されたアルミン酸アルカリ土類金属塩蛍光体は、G. Blasse他, "Fluorescence of Eu^{2+} Activated Alkaline-Earth Aluminates" 23 Philips Res. Repts., 201~206 (1968) (その記載内容は援用によって本明細書の一部をなす) に詳細に記載されている。これらの刊行物には、上述の蛍光体の発光及び励起スペクトルも例示されている。

【0039】

本発明の一態様では、色又はその他の発光特性を最適化するため、第2の蛍光体は所望に応じて複数のケイ酸塩及びアルミン酸塩蛍光体からなるものであってもよい。例えば、第2の蛍光体は $\text{ASiO}:\text{Eu}^{2+}$ と $\text{ADSiO}:\text{Eu}$

$^{2+}$ との組合せ、 $\text{ASiO}:\text{Eu}^{2+}$ と $\text{AAIO}:\text{Eu}^{2+}$ との組合せ、 $\text{ADSiO}:\text{Eu}^{2+}$ と $\text{AAIO}:\text{Eu}^{2+}$ との組合せ、或いは $\text{ASiO}:\text{Eu}^{2+}$ と $\text{ADSiO}:\text{Eu}^{2+}$ と $\text{AAIO}:\text{Eu}^{2+}$ の組合せでよい。上記の蛍光体は、重なり合った層又はブレンドとして同じ照明装置内に配置し得る。

【0040】

4. 第3の蛍光体

第3の発光材料は、放射源1からの入射放射2にตอบสนองして約420~約480 nmのピーク発光波長を有する可視光を放出する蛍光体であればよい。放射源1が360~420 nmの範囲内にピーク発光波長を有するLEDからなる場合、第3の蛍光体は、360~420 nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射に対して420~480 nmの範囲内にピーク発光波長並びに高い視感度及び量子効率を有する商業的に入手可能な蛍光体からなるものであればよい。例えば、下記の2種類の商業的に入手可能な Eu^{2+} 活性化蛍光体がこの基準に適合する。

【0041】

420~480 nmの範囲内にピーク発光波長を有する第3の蛍光体の一例は、二価ユウロピウムで活性化されたハロリン酸塩蛍光体 $\text{DPOCl}:\text{Eu}^{2+}$ (式中、DはSr、Ba、Ca及びMgの1種以上を含む) である。 $\text{DPOCl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は、商業的に入手可能な「SECA」蛍光体 $\text{D}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ からなるのが好ましい。発光強度を高めるため、少量のリン酸塩を少量のホウ酸塩で置換してもよい。この蛍光体のピーク発光波長は、ストロンチウムイオンと他のアルカリ土類金属イオンとの比率に応じて変化する。DがSrイオンのみからなる場合、ピーク発光波長は447 nmである。SrイオンをBaイオンで置換すればピーク発光が短波長側に移動し、SrイオンをCaイオンで置換すればピーク発光が長波長側に移動する。例えば、5モルのSrイオンのうち0.5モルを0.5モルのCaイオンで置換すると、ピーク発光は452 nmに移動する。1モルのSrイオンを0.5モルのCaイオン及び0.5モルのBaイオンで置換すると、ピーク発光は445 nmに移動する。従って、好ましいSECA蛍光体組成は $(\text{Sr}_{1-y-z}\text{Ba}_y\text{Ca}_z)_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (式中、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$) であり、好ましいピーク発光波長は447~450 nmである。

【0042】

420~480 nmの範囲内にピーク発光波長を有する第3の蛍光体の別の例は、二価ユウロピウムで活性化されたアルミン酸アルカリ土類金属塩蛍光体 $\text{AMgAlO}:\text{Eu}^{2+}$ (式中、DはBa、Ca及びSrの1種以上を含む) である。好ましいアルミン酸塩蛍光

(14)

体は様々なマグネシウム、アルミニウム及び酸素のモル比を有し、「BAM」の名称で商業的に入手することができる。例えば、好ましいBAM蛍光体の一つは $\text{AMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ （式中、Aは90%以上のBaイオンを含むのが好ましい）と書くことができる。この蛍光体は組成 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.2$ であり、好ましくは $x=0.07$ である）を有する。別法として、BAMはモル比 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ を有する。BAM蛍光体は、Aの格子部位に Eu^{2+} 活性化剤が存在するため、約450nmに発光ピークを有する。ストロンチウムイオンでのバリウムイオン置換量の増加に伴って、発光ピークは450nmから長波長側に移動する。

【0043】

420～480nmの範囲内にピーク発光波長を有する第3の蛍光体の別の例は、 $\text{EO}*\text{AlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、 $\text{EAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体及び／又は $\text{GAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体（式中、EはBa、Sr及びCaイオンの1種以上からなり、GはK、Li、Na及びRbイオンの1種以上を含む）から選択される二価ユウロピウム活性化アルミン酸塩蛍光体を含む。好ましくは、Eは0～10%のSr又はCaイオンで置換されたBaイオンからなり、Gは0～10%のLi、Na又はRbイオンで置換されたKを含む。好ましくは、 $\text{EO}*\text{AlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は $z(\text{BaO})*6\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ 又は $z(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}*\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $1 \leq z \leq 1.8$ 、 $0 \leq x \leq 0.2$ ）を含む。 $\text{EAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ 又は $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.2$ ）を含むのが好ましい。 $\text{GAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は $\text{KAl}_{11}\text{O}_{11.07}:\text{Eu}^{2+}$ 又は $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{11}\text{O}_{11.07}$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.2$ ）を含むのが好ましい。 $\text{EO}*\text{AlO}$ 、 EAlO 及び GAlO 蛍光体は、以下の参考文献：A. L. N. Stevel及びA. D. M. Schrama-de Pauw, Journal of the Electrochemical Society, 123 (1976) 691、J. M. P. J. Verstegen, Journal of the Electrochemical Society, 121 (1974) 1623、並びにC. R. Ronda及びB. M. J. Smets, Journal of the Electrochemical Society, 136 (1989) 570に記載されており、その記載内容は援用によって本明細書の一部をなす。

【0044】

本発明の一態様では、第2の蛍光体は、色又はその他の発光特性を最適化するため、所望に応じて、SECA、BAM及び／又は1種以上のアルミン酸塩蛍光体のブレンドからなるものでよい。

【0045】

5. 任意の第4の蛍光体

任意成分としての第4の発光材料は、放射源1からの入射放射2に応答して約620～約670nmのピーク発光波長を有する可視光を放出する蛍光体であればよい。赤色発光蛍光体は、蛍光体の組合せから放出される白色光のCRIを改善するため、第1、第2及び第3の蛍光体に添加してもよい。CRIは蛍光体からの照明下での試験色が黒体からの照明下と比較してどのように見えるかを示す尺度であるから、蛍光体の発光が個々の色をさらに含むと、蛍光体からの白色光は黒体からの白色光に一段と近づく。放射源1が360～420nmの範囲内にピーク発光波長を有するLEDからなる場合、第2の蛍光体は、360～420nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射に対して620～670nmの範囲内にピーク発光波長並びに高い視感度及び量子効率を有する商業的に入手可能な蛍光体からなるものであればよい。例えば、 Mn^{4+} で活性化されたフルオロゲルマニウム酸塩蛍光体がこの基準に適合する。

【0046】

例えば、フルオロゲルマニウム酸塩蛍光体はフルオロゲルマニウム酸マグネシウム蛍光体 $\text{MgO}*\text{MgF}*\text{GeO}:\text{Mn}^{4+}$ （好ましくは、商業的に入手可能な $3.5\text{MgO}*\text{O}$

(15)

・ 5MgF₂*GeO₂:Mn⁴⁺蛍光体)を含むものでもよい。この蛍光体は、623～664nmの間に室温で6つのピークを有する構造化赤色発光バンドを放出する。

【0047】

6. 蛍光体ブレンド

・ 本発明の好ましい一態様によれば、第1、第2、第3、及び任意成分の第4の蛍光体は散在している。最も好ましくは、これらの蛍光体は均質なブレンドを生ずるように混合される。ブレンド中の各蛍光体の量は、蛍光体の種類及び用いられ放射源の種類に依存する。ただし、第1、第2、第3、及び任意成分の第4の蛍光体は、蛍光体からの発光9の組合せが観察者8に白く見えるようにブレンドすべきである。

【0048】

別法として、第1、第2、第3、及び任意成分の第4の蛍光体は放射源1上に形成された別個の層をなすこともできる。ただし、上方の蛍光体層は下方の蛍光体から放出される放射に対して実質的に透明とすべきである。

【0049】

蛍光体粉末ブレンドの組成は、使用する蛍光体の数、所望のブレンドCRI及び視感度、蛍光体の組成、並びに放射源1のピーク発光波長に基づいて最適化し得る。例えば、一定の励起放射波長に対する蛍光体ブレンドの色温度を低下させるため、青色乃至橙色発光蛍光体の比率を下げてもよい。蛍光体ブレンドのCRIを高めるため、赤色発光蛍光体のような第4の蛍光体をブレンドに添加してもよい。

【0050】

本発明の第1の好ましい態様に係る蛍光体ブレンドは、好ましくは3種類以上の蛍光体を含み、360～420nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射又は励起放射に応答して蛍光体ブレンドから放出される白色光は3000～6500Kの範囲内の色温度、70を上回るCRI、及び200lm/Wを上回る視感度を有する。さらに好ましくは、ブレンドの視感度は264lm/Wを上回り、色温度は3300～4100Kの範囲内にある。最も好ましくは、視感度は264lm/Wを上回る。

【0051】

本発明の第1の好ましい態様に係る好ましい第1、第2及び第3の蛍光体は、それぞれピロリン酸ストロンチウム、ケイ酸アルカリ土類金属塩及びSECAである。第1の好ましい態様に係るブレンドの組成は、約55～約75重量%のSr₂P₂O₇:Eu²⁺、Mn²⁺蛍光体、約11～約22重量%の(Ba, Sr, Ca)₂SiO₄:Eu

2⁺蛍光体、及び約13～約22重量%の(Sr, Ba, Ca, Mg)₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺蛍光体を含む。

【0052】

本発明の第2の好ましい態様に係る高CRIの蛍光体ブレンドは、好ましくは4種類以上の蛍光体を含み、360～420nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射に応答して蛍光体ブレンドから放出される白色光は3000～4100Kの範囲内の色温度、90を上回るCRI、及び200lm/Wを上回る視感度を有する。さらに好ましくは、ブレンドの視感度は264lm/Wを上回り、色温度は3300～3800Kの範囲内にある。

【0053】

本発明の第2の好ましい態様に係る好ましい第1、第2、第3及び第4の蛍光体は、それぞれピロリン酸ストロンチウム、ケイ酸アルカリ土類金属塩、SECA及びフルオロゲルマニウム酸マグネシウムである。第2の好ましい態様に係るブレンドの組成は、約11～約43重量%のSr₂P₂O₇:Eu²⁺、Mn²⁺蛍光体、約9～約15重量%の(Ba, Sr, Ca)₂SiO₄:Eu²⁺蛍光体、約6～約14重量%の(Sr, Ba, Ca, Mg)₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺蛍光体、及び約30～約71重量%の3.5MgO*0.5MgF₂*GeO₂:Mn⁴⁺蛍光体を含む。

【0054】

ただし、上記の蛍光体の代りに、或いは上記の蛍光体に加えて、所望のピーク発光波長を有するその他の蛍光体を使用してもよい。例えば、LED以外の放射源に対しては、25

(16)

4 nm及び147 nmのピーク波長を有する入射放射に対して高い視感度及び高い量子効率を有する蛍光体をそれぞれ蛍光ランプ及びプラズマディスプレイ用途に使用し得る。蛍光ランプでの水銀ガス発光は254 nmのピーク発光波長を有し、プラズマディスプレイでのXeプラズマ放電は147 nmのピーク発光波長を有する。

【0055】

7. 照明装置

本発明の第1の好ましい実施形態によれば、第1、第2、第3及び任意成分の第4の蛍光体粉末は、LED放射源を含む白色光照明装置内に配置される。かかる白色光照明装置は多種多様な構造を有し得る。

【0056】

第1の好ましい構造を図3に略示する。かかる照明装置は、発光ダイオードチップ11及びLEDチップに電氣的に取付けられたリード線13を含む。リード線13は厚いリードフレーム15で支持された細線からなるものでもよいし、或いはリード線が自立性の電極をなして、リードフレームを省くこともできる。リード線13はLEDチップ11に電流を供給し、LEDチップ11から放射を放出させる。

【0057】

LEDチップ11はシェル17の内部に封入され、シェル17はLEDチップ及び封入材料19を囲む。好ましくは、封入材料は耐紫外線性エポキシ樹脂からなる。シェル17は、例えばガラス又はプラスチックでよい。封入材料は、例えばエポキシ樹脂又はシリコンのような高分子物質でよい。ただし、独立シェル17をなくし、封入材料19の外表面がシェル17をなすようにしてもよい。LEDチップ11は、例えば、リードフレーム15、自立性の電極、シェル17の底部、或いはシェル又はリードフレームに取付けられた台座で支持し得る。

【0058】

照明装置の第1の好ましい構造は、第1、第2、第3及び任意成分の第4の蛍光体からなる蛍光体層21を含む。蛍光体層21は、第1、第2、第3及び任意成分の第4の蛍光体粉末を含有する懸濁液をLEDチップ11に塗布して乾燥することによって、LEDチップ11の発光面の上方又は発光面上に直接形成し得る。乾燥後、蛍光体粉末は固形の蛍光体層又は被膜21を形成する。シェル17及び封入材料19はいずれも、白色光23がこれらの要素を通過し得るように透明とすべきである。蛍光体は、第1、第2、第3及び任意成分の第4の蛍光体からそれぞれ放出された橙色光、青緑色光、青色光及び任意成分の赤色光からなる白色光23を放出する。

【0059】

図4は、本発明の第1の好ましい実施形態に係る装置の第2の好ましい構造を示す。LEDチップ11上に蛍光体層を形成する代りに蛍光体粉末を封入材料19の内部に散在させた点を除けば、図4の構造は図3のものと同一である。第1の蛍光体粉末は、封入材料19の単一領域内に散在させることもできるし、或いは封入材料の全体積にわたって散在させることもできる。封入材料の内部に蛍光体粉末を散在させるには、例えば、重合体前駆物質に粉末を添加し、次いで重合体前駆物質を硬化させて高分子物質を固化させればよい。別法として、エポキシ樹脂封入材料中に蛍光体粉末を混入してもよい。その他の蛍光体散在方法も使用し得る。蛍光体粉末を予備混合してから粉末混合物を封入材料19に添加してもよいし、或いは蛍光体粉末を別個に封入材料19に添加してもよい。別法として、所望に応じて、第1、第2、第3及び任意成分の第4の蛍光体からなる固形の蛍光体層21を封入材料19中に挿入してもよい。かかる構造では、蛍光体層21はLEDから放出された放射25を吸収し、それに応答して白色光23を放出する。

【0060】

図5は、本発明の第1の好ましい実施形態に係る装置の第3の好ましい構造を示す。LEDチップ11上に蛍光体層を形成する代りに、第1、第2、第3及び任意成分の第4の蛍光体を含む蛍光体層21をシェル17上に形成した点を除けば、図5の構造は図3のものと同一である。蛍光体層21はシェル17の内面に形成するのが好ましいが、所望に応じ

(17)

て、蛍光体層 21 をシェルの外面に形成してもよい。蛍光体層 21 は、シェルの全表面に形成してもよいし、或いはシェル 17 の表面の頂部のみに形成してもよい。

【0061】

もちろん、図 3～5 の実施形態を組合わせてもよいし、蛍光体をいずれか 2 箇所又は 3 箇所すべて或いはその他の位置に配置してもよく、例えばシェルから分離して配置しても、LED に組込んでよい。

【0062】

本発明の第 2 の好ましい実施形態によれば、第 1、第 2、第 3 及び任意成分の第 4 の粉末は、蛍光ランプ放射源を含む白色光照明装置内に配置される。蛍光ランプの一部分を図 6 に略示する。ランプ 31 は、第 1、第 2、第 3 及び任意成分の第 4 の蛍光体からなる蛍光体被膜 35 をランプカバー 33 の表面（好ましくは内面）に含む。また、蛍光ランプ 31 はランプ口金 37 及び陰極 39 を含むのが好ましい。ランプカバー 33 は、陰極 39 に印加された電圧に 응답して紫外線を放出するガス（例えば、水銀）を収容している。

【0063】

本発明の第 3 の好ましい実施形態によれば、第 1、第 2、第 3 及び任意成分の第 4 の蛍光体粉末は、プラズマディスプレイ装置を含む白色光照明装置内に配置される。S. Shionoya 及び W. M. Yen 編, “Phosphor Handbook” (CRC Press, 1987, 1999) 623～639 頁（その記載内容は援用によって本明細書の一部をなす）に記載されている装置のような AC 又は DC プラズマディスプレイパネルなど、あらゆるプラズマディスプレイ装置を使用し得る。図 7 は、DC プラズマディスプレイ装置 41 の一つのセルを略示したものである。セルは、第 1 のガラス板 42、第 2 のガラス板 43、1 以上の陰極 44、1 以上の陽極 45、第 1、第 2、第 3 及び任意成分の第 4 の蛍光体からなる蛍光体層 46、バリヤーリブ 47 並びに貴ガス空間 48 を含む。AC プラズマディスプレイ装置では、陰極とガス空間 48 との間に追加の誘電体層が設けられる。陽極 45 と陰極 44 との間に電圧を印加すると、空間 48 内の貴ガスが短波長の真空紫外線 (VUV) を放出し、蛍光体層 46 を励起して白色光を放出させる。

【0064】

8. 加工方法

各々の蛍光体は、例えばどんなセラミック粉体法（例えば、湿式化学法又は固相法）で製造してもよい。

【0065】

好ましくは、ユウロピウム及びマンガンをドーブしたピロリン酸ストロンチウム蛍光体からなる第 1 の蛍光体の製造方法は、以下の工程を含む。最初に、第 1 の蛍光体の原料化合物をるつぽ内で手作業でブレンド又は混合するか、或いは別の適当な容器（例えば、ボールミル）内で機械的にブレンド又は混合して原料粉末混合物を調製する。原料化合物は、どんな酸化物、リン酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、炭酸塩及び／又は硝酸塩系蛍光体原料化合物からなるものでもよい。好ましい蛍光体原料化合物としては、リン酸水素ストロンチウム (SrHPO_4)、炭酸マンガン (MnCO_3)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3) 及びリン酸水素アンモニウム ($(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$) 粉末が挙げられる。 $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ 粉末は、好ましくは、生成する第 1 の蛍光体 1 モル当り化学量論比の 2% 過剰量で添加される。また、所望に応じて、若干過剰量の Sr 化合物を添加してもよい。また、ストロンチウムの一部又は全部をカルシウム、バリウム及び／又はマグネシウムで置換するのが望まれる場合、カルシウム、バリウム及びマグネシウム原料化合物を添加してもよい。次に、原料粉末混合物を約 300～800℃（好ましくは 600℃）の空气中で約 1～5 時間加熱する。次に、得られた粉末を再度ブレンドし、次いで約 1000～1250℃（好ましくは 1000℃）の還元雰囲気中で焼成して、焼成蛍光体塊又はケーキを得る。好ましくは、窒素及び 0.1～10% の水素からなる雰囲気中の炉内で原料雰囲気混合物を 4～10 時間（好ましくは 8 時間）焼成し、次いで炉の電源を切って同じ雰囲気中で冷却する。

【0066】

(18)

好ましくは、第2の好ましい $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の製造方法は、以下の工程を含む。
 まず、蛍光体の原料化合物をるつぼ内で手作業でブレンド又は混合するか、或いは別の適当な容器（例えば、ボールミル）内で機械的にブレンド又は混合して、原料粉末混合物を調製する。原料化合物は、どんな酸化物、水酸化物、シュウ酸塩、炭酸塩及び／又は硝酸塩系蛍光体原料化合物からなるものでもよい。好ましい蛍光体原料化合物としては、炭酸バリウム (BaCO_3) 、炭酸ストロンチウム (SrCO_3) 、炭酸カルシウム (CaCO_3) 、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3) 及びケイ酸 $(\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ が挙げられる。好ましくは、生成蛍光体1モル当たり0.5～3モル%量の CaF_2 などのフラックスを添加する。次に、まず1200～1400℃の炭素含有雰囲気（例えば、木炭含有雰囲気）中で原料粉末混合物を5～7時間焼成して、第1の焼成蛍光体塊又はケーキを得る。次いで、得られたケーキを粉砕及び摩砕して粉末とする。この粉末を次に約900～1200℃の還元雰囲気中でアニール又は焼成して、第2の焼成蛍光体塊又はケーキを得る。好ましくは、窒素及び0.1～10%の水素からなる雰囲気の中で粉末を2～6時間アニールする。

【0067】

固形焼成蛍光体塊を第1蛍光体粉末に粉砕して、蛍光体粉末が白色光照明装置の一部に容易に塗布できるようにしてもよい。固形蛍光体塊を第1蛍光体粉末にするには、適宜、破碎、摩砕又は微粉砕法（例えば、湿式摩砕、乾式摩砕、ジェットミリング又は破碎）を用いればよい。好ましくは、固形塊をプロパノール、メタノール及び／又は水中での湿式摩砕に付し、乾燥する。

【0068】

第3及び第4の蛍光体は蛍光体粉末として商業的に入手可能であり、その正確な製造方法は重要でない。BAM及びSECA蛍光体の合成法は、S. Shionoya他編，“Phosphor Handbook”（CRC Press, 1987, 1999）398～399頁及び416～419頁に記載されており、その記載内容は援用によって本明細書の一部をなす。一般に、商用BAM蛍光体の製造方法では、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、アルミナ又は水酸化アルミニウム、酸化ユウロピウム及び任意成分のフラックス（例えば、フッ化アルミニウム又は塩化バリウム）からなる出発原料をブレンドする。次に、約1200～1400℃の還元雰囲気中で原料粉末混合物を焼成して、焼成蛍光体塊又はケーキを得る。ケーキを同じ条件下で再粉砕し再焼成してもよい。商用SECA蛍光体の製造方法では、炭酸ストロンチウム、オルトリン酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム及び酸化ユウロピウムからなる出発原料をブレンドする。次に、約1000～1200℃の還元雰囲気中で原料粉末混合物を焼成して、焼成蛍光体塊又はケーキを得る。次いで、ケーキを粉砕すると蛍光体粉末が得られる。

【0069】

次に、第1、第2、第3及び任意成分の第4の蛍光体粉末をブレンド又は混合して蛍光体粉末ブレンド又は混合物を調製する。粉末は、るつぼ内で手作業でブレンドしてもよいし、別の適当な容器（例えば、ボールミル）で機械的にブレンドしてもよい。蛍光体粉末ブレンドが所望に応じて5種類以上の粉末を含んでもよいことはいうまでもない。別法として、塊を微粉砕してブレンドしてもよい。

【0070】

次に、蛍光体粉末ブレンドを白色光照明装置内に配置する。例えば、本発明の第1の好ましい実施形態に関して上述した通り、蛍光体粉末ブレンドをLEDチップ上に配置しても、封入材料中に散在させても、或いはシェルの表面に塗布してもよい。

【0071】

蛍光体粉末ブレンドをLEDチップ又はシェルに塗布する場合には、蛍光体粉末ブレンドと液体からなる懸濁液を用いてLEDチップ又はシェル表面をコートする。懸濁液は、溶剤中に溶解した結合剤を任意成分として含んでもよい。好ましくは、結合剤は溶剤（例えば、酢酸ブチル又はキシロール）中に溶解した有機物質（例えば、ニトロセルロース又はエチルセルロース）からなる。結合剤は、粉末粒子同士の付着力及びLED又はシェ

(19)

ルに対する粉末粒子の付着力を高める。ただし、所望に応じて、加工を簡単にするために結合剤を省いてもよい。塗布後、懸濁液を乾燥し、加熱して結合剤を蒸発させればよい。溶剤乾燥後、蛍光体粉末ブレンドは蛍光体層 21 として作用する。

【0072】

蛍光体ブレンドを封入材料 19 中に散在させる場合には、重合体前駆物質に蛍光体ブレンドを添加し、次いで重合体前駆物質を硬化させて高分子物質を固化させればよい。別法として、蛍光体ブレンドをエポキシ樹脂封入材料中に混入してもよい。その他の蛍光体散在法を使用してもよい。

【0073】

蛍光体ブレンドを蛍光ランプ又はプラズマディスプレイ内に配置する場合には、蛍光体粉末ブレンドと液体からなる懸濁液を用いてランプ又はプラズマディスプレイの内面をコートすればよい。上記の通り、懸濁液は溶剤中に溶解した結合剤を任意成分として含んでいてもよい。

【0074】

9. 実施例

以下の実施例は例示にすぎず、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【0075】

実施例 1

3 種類の蛍光体からなる 3 種のブレンドを上記の方法で調製した。ブレンドの組成は、各ブレンドと共に用いられる放射源のピーク発光波長に応じて変化させた。一般に、370~405 nm の範囲内にピーク発光波長又は励起波長を有する LED 放射源については、励起波長が長いほどブレンド中の第 1 の橙色発光蛍光体の量を増やし、第 2 の青緑色発光蛍光体及び第 3 の青色発光蛍光体の量は減らした。励起波長、ブレンドの組成、並びにブレンドの CIE 色座標 (ccx 及び ccy)、色温度、CRI 及び視感度を下記の表 II にまとめて示す。

【0076】

【表 2】

表 II

励起 λ	蛍光体ブレンド (WT %)	ccx	ccy	色温度 (K)	CRI	視感度 (lm/W)
380 mm	SrP (57.5) BASI (21.5) SECA (21.0)	.4011	.3807	3507	70.5	346.4
390 mm	SrP (61.4) BASI (19.4) SECA (19.2)	.3995	.3830	3565	70.7	347.3
405 mm	SrP (73.7) BASI (12.1) SECA (14.2)	.3899	.3791	3767	72.3	349.6

【0077】

上記表では、以下の略語を使用した。BASI = (Ba_{0.65}, Sr_{0.2}, Ca_{0.1}, Eu_{0.05})₂SiO₄、SECA = (Sr, Ba, Ca)₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺、SrP = Sr₂P₂O₇:Eu²⁺, Mn

2+。視感度は、装置の光度と 683 lm/W との積として定義される。ここで、683 lm/W は 555 nm でのピーク光度である。装置の光度は、 $(\int F(\lambda) Y(\lambda) d\lambda) / (\int F(\lambda) d\lambda)$ (式中、F(λ) は発光スペクトルであり、Y(λ) は目の感度曲線である) として定義される。表 II に例示される通り、ブレンドの色温度は 3507 K から 3767 K まで変化し、CRI は 70.5 から 72.3 まで変化し、視感度は 346.4 lm/W から 349.6 lm/W まで変化した。これらの高視感度ブレンドは、北米の照明市場で販売される白色光照

(20)

明装置用として好ましい。

【0078】

実施例 2

4種類の蛍光体からなる3種のブレンドを上記の方法で調製した。ブレンドの組成は、各ブレンドと共に用いられる放射源のピーク発光波長に応じて変化させた。一般に、370～405 nmの範囲内にピーク発光波長又は励起波長を有するLED放射源については、励起波長が長いほどブレンド中の第1、第2及び第3の蛍光体の量を増やし、第4の蛍光体の量は減らした。励起波長、ブレンドの組成、並びにブレンドのCIE色座標(ccx及びccy)、色温度、CRI及び視感度を下記の表IIIにまとめて示す。

【0079】

【表3】

表 III

励起λ	蛍光体ブレンド (WT %)	ccx	ccy	色温度 (K)	CRI	視感度 (lm/W)
380 nm	SrP (12.7) BASI (10.0) SECA (7.4) MgF (69.9)	.4017	.3835	3519	93	285
390 nm	SrP (17.6) BASI (11.8) SECA (9.0) MgF (61.6)	.4065	.3793	3374	93.5	272.2
405 nm	SrP (41.5) BASI (14.2) SECA (12.8) MgF (31.5)	.3967	.3743	3557	91.3	264.7

【0080】

上記表では、以下の略語を使用した。BASI = (Ba_{0.65}, Sr_{0.2}, Ca_{0.1}, Eu_{0.05})₂SiO₄、SECA = (Sr, Ba, Ca)₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺、SrP = Sr₂P₂O₇:Eu²⁺, Mn

2⁺、及びMgF = 3.5MgO*0.5MgF₂*GeO₂:Mn⁴⁺。表IIIに例示される通り、ブレンドの色温度は3374Kから3557Kまで変化し、CRIは91.3から93.5まで変化し、視感度は264.7 lm/Wから285 lm/Wまで変化した。表IIIから、第4の赤色発光蛍光体の添加がCRIの顕著な増大をもたらすことは明らかである。これらの高CRIブレンドは、ヨーロッパの照明市場で販売される白色光照明装置用として好ましい。

【0081】

以上、例示を目的として好ましい実施形態について説明してきた。しかし、以上の説明は本発明の技術的範囲を限定するものではなく、本発明の要旨及び技術的範囲内での様々な変更、適用及び置換は当業者には自明であろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】

CIE色度図を示すグラフである。

【図2】

本発明の一実施形態に係る白色光照明装置の略図である。

【図3】

本発明の第1の好ましい実施形態に係るLEDを用いた照明装置の概略断面図である。

【図4】

本発明の第1の好ましい実施形態に係るLEDを用いた照明装置の概略断面図である。

(21)

【図 5】

本発明の第 1 の好ましい実施形態に係る L E D を用いた照明装置の概略断面図である。

【図 6】

本発明の第 2 の好ましい実施形態に係る蛍光ランプを用いた照明装置の概略断面図である。

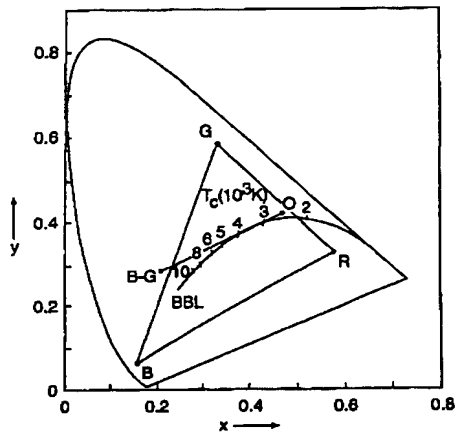
【図 7】

本発明の第 3 の好ましい実施形態に係るプラズマディスプレイを用いた照明装置の概略断面図である。

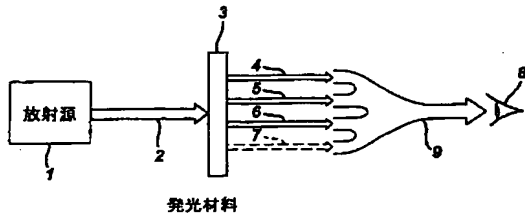
【符号の説明】

- 1 放射源
- 2 放射
- 3 蛍光体
- 4 橙色光
- 5 青緑色光
- 6 青色光
- 7 赤色光
- 8 観察者
- 9 白色光
- 11 発光ダイオードチップ
- 13 リード線
- 15 リードフレーム
- 17 シェル
- 19 封入材料
- 21 発光材料
- 23 白色光
- 25 放射
- 31 蛍光ランプ
- 33 ランプカバー
- 35 蛍光体被膜
- 37 ランプ口金
- 39 陰極
- 41 交通信号機
- 42 第 1 のガラス板
- 43 第 2 のガラス板
- 44 陰極
- 45 陽極
- 46 蛍光体層
- 47 バリヤーリブ
- 48 貴ガス空間

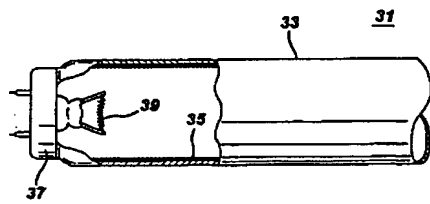
【図 1】



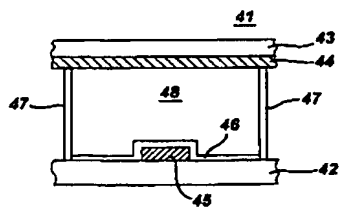
【図 2】



【図 6】

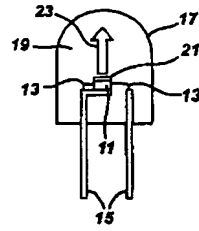


【図 7】

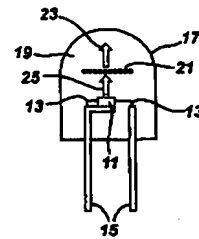


(22)

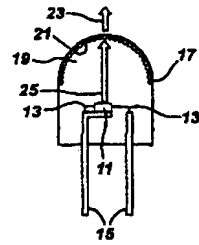
【図 3】



【図 4】



【図 5】



(23)

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
22 November 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/89001 A2(51) International Patent Classification: H01L 33/00,
C09K 11/00, C09K 1/095Addr: 2506 Eastern Parkway, Niskayuna, NY 12309 (US).
MCNULTY, Thomas, Francis, 4C Second Court, Ballston
Lake, NY 12019 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/15654

(22) International Filing Date: 15 May 2001 (15.05.2001)

(25) Filing Language: English

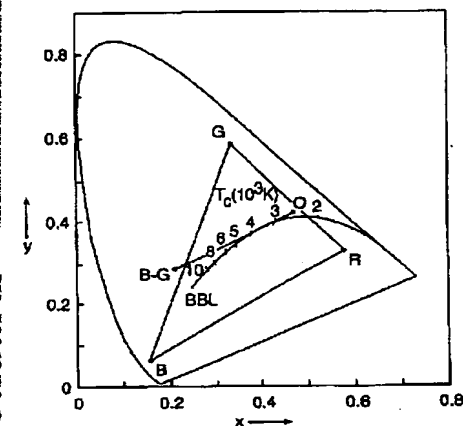
(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/570,932 15 May 2000 (15.05.2000) US

(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY
(US/US); 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).(72) Inventors: SRIVASTAVA, Alok, Manish; 1378 Philomene
Road, Niskayuna, NY 12309 (US). COMANZO, Holly,(74) Agents: BENINATI, John, R. et al.; General Electric
Company, 3135 Eastern Turnpike W3C, Fairfield, CT
06431 (US).(81) Designated States (national): AB, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, ER, ES, FI, GB, GD, GH, GM, GR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KO, KZ, MD, RU, TJ, TM), European

[Continued on next page]

(54) Title: WHITE LIGHT EMITTING PHOSPHOR BLENDS FOR LED DEVICES



(57) Abstract: There is provided a blue-green illumination system, comprising a light emitting diode (11), and at least one luminescent material (21) having at least two peak emission wavelengths, wherein the emission CIE color coordinates of the at least two peak emission wavelengths are located within an area of a pentagon on a CIE chromaticity diagram, whose corners have the following CIE color coordinates: a) $x=0.0137$ and $y=0.4831$; b) $x=0.2240$ and $y=0.2890$; c) $x=0.2800$ and $y=0.4900$; d) $x=0.2879$ and $y=0.5196$; and e) $x=0.0108$ and $y=0.7223$. The illumination system (51) may be used as the green light of a traffic signal (41). The luminescent material may be a blend of $(Ba_{1-x}Eu_x)Mg_2Al_2O_7$ ("BAM") and $(Ba_{1-x}Eu_xMg_{1-y}Mn_y)Al_2O_7$ ("BAM:Mn") phosphors, where $0 < x \leq 0.2$ and $0 < y \leq 0.5$.

WO 01/89001 A2

(24)

WO 01/89001 A2



patents (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patents (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

(25)

WO 01/89801

PCT/US01/15654

WHITE LIGHT EMITTING PHOSPHOR BLENDS FOR LED DEVICES

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates generally to a white light illumination system, and specifically to a ceramic phosphor blend for converting UV radiation emitted by a light emitting diode ("LED") to white light.

White light emitting LEDs are used as a backlight in liquid crystal displays and as a replacement for small conventional lamps and fluorescent lamps. As discussed in chapter 10.4 of "The Blue Laser Diode" by S. Nakamura et al., pages 216-221 (Springer 1997), incorporated herein by reference, white light LEDs are fabricated by forming a ceramic phosphor layer on the output surface of a blue light emitting semiconductor LED. Conventionally, the blue LED is an InGaN single quantum well LED and the phosphor is a cerium doped yttrium aluminum garnet ("YAG:Ce"), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. The blue light emitted by the LED excites the phosphor, causing it to emit yellow light. The blue light emitted by the LED is transmitted through the phosphor and is mixed with the yellow light emitted by the phosphor. The viewer perceives the mixture of blue and yellow light as white light.

However the blue LED - YAG:Ce phosphor white light illumination system suffers from the following disadvantages. The prior art blue LED - YAG:Ce phosphor system produces white light with a high color temperature ranging from 6000K to 8000K, which is comparable to sunlight, and a typical color rendering index (CRI) of about 70 to 75. In other words, the chromaticity or color coordinates of this system are located adjacent to the Black Body Locus ("BBL") between the color temperatures of 6000K and 8000K on the CIE chromaticity diagram illustrated in Figure 1. The color

(26)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

temperature of this system can be reduced by increasing the phosphor thickness. However, the increased phosphor thickness decreases the system efficiency.

While the blue LED - YAG:Ce phosphor illumination system with a relatively high color temperature and a relatively low CRI is acceptable to customers in the far east lighting markets, the customers in the North American markets generally prefer an illumination system with a lower color temperature, while the customers European markets generally prefer an illumination system with a high CRI. For example, North American customers generally prefer systems with color temperatures between 3000K and 4100K, while European customers generally prefer systems with a CRI above 90.

The chromaticity coordinates and the CIE chromaticity diagram illustrated in Figure 1 are explained in detail in several text books, such as pages 98-107 of K. H. Butler, "Fluorescent Lamp Phosphors" (The Pennsylvania State University Press 1980) and pages 109-110 of G. Blasse et al., "Luminescent Materials" (Springer-Verlag 1994), both incorporated herein by reference. The chromaticity coordinates (i.e., color points) that lie along the BBL obey Planck's equation: $E(\lambda) = A\lambda^{-5} / (e^{B/\lambda} - 1)$, where E is the emission intensity, λ is the emission wavelength, T the color temperature of the black body and A and B are constants. Color coordinates that lie on or near the BBL yield pleasing white light to a human observer. CRI is a relative measurement of how the color rendition of an illumination system compares to that of a black body radiator. The CRI equals 100 if the color coordinates of a set of test colors being illuminated by the illumination system are the same as the coordinates of the same test colors being irradiated by the black body radiator.

(27)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

Another disadvantage of the blue LED - YAG:Ce phosphor system is that the LED color output (e.g., spectral power distribution and peak emission wavelength) varies with the band gap width of the LED active layer and with the power applied to the LED. During production, a certain percentage of LEDs are manufactured with active layers whose actual band gap width is larger or smaller than the desired width. Thus, the color output of such LEDs deviates from the desired parameters. Furthermore, even if the band gap of a particular LED has the desired width, during LED operation the power applied to the LED frequently deviates from the desired value. This also causes the LED color output to deviate from the desired parameters. Since the light emitted by the system contains a blue component from the LED, if the color output of the LED deviates from the desired parameters, then the light output by the system deviates from the desired parameters as well. A significant deviation from the desired parameters may cause the color output of the system to appear non-white (i.e., bluish or yellowish).

Furthermore, the color output of the blue LED - YAG:Ce phosphor system varies greatly due to frequent, unavoidable, routine deviations from desired parameters (i.e., manufacturing systematic variations) during the production of the LED lamp because the color output of this system is very sensitive to the thickness of the phosphor. If the phosphor is too thin, then more than a desired amount of the blue light emitted by the LED will penetrate through the phosphor, and the combined LED - phosphor system light output will appear bluish, because it is dominated by the output of the blue LED. In contrast, if the phosphor is too thick, then less than a desired amount of the blue LED light will penetrate through the thick YAG:Ce phosphor layer. The combined LED - phosphor system will then appear yellowish, because it is dominated by the yellow output of the YAG:Ce phosphor.

(28)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

Therefore, the thickness of the phosphor is a critical variable affecting the color output of the prior art system. Unfortunately, it is difficult to control the precise thickness of the phosphor during large scale production of the blue LED - YAG:Ce phosphor system. Variations in phosphor thickness often result in the system output being unsuitable for white light illumination applications, causing the color output of the system to appear non-white (i.e., bluish or yellowish), which leads to an unacceptably low blue LED - YAG:Ce phosphor system manufacturing yield.

The blue LED - YAG:Ce phosphor system also suffers from the halo effect due to the separation of blue and yellow light. The LED emits blue light in a directional fashion. However, the phosphor emits yellow light isotropically (i.e., in all directions). Therefore, when the light output by the system is viewed straight on (i.e., directly at the LED emission), the light appears bluish-white. In contrast, when the light output is viewed at an angle, the light appears yellowish due to the predominance of the yellow phosphor emission. When the light output by such a system is directed onto a flat surface, it appears as a yellowish halo surrounding a bluish area. The present invention is directed to overcoming or at least reducing the problems set forth above.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with one aspect of the present invention, there is provided a white light illumination system comprising a light emitting diode, a first luminescent material having a peak emission wavelength of about 575 to about 620 nm, a second luminescent material having a peak emission wavelength of about 495 to about 550 nm, which is different from the first luminescent material, and a third luminescent material having a peak

(29)

WO 01/89001

PCT/US01/15454

emission wavelength of about 420 to about 480 nm, which is different from the first and second luminescent materials.

In accordance with another aspect of the present invention, there is provided a white light emitting phosphor blend comprising at least three phosphors, wherein the white light emitted by the phosphor blend in response to incident radiation having a peak wavelength between 360 and 420 nm comprises a color temperature between 3000K and 6500K, a CRI above 70 and an efficacy above 200 lm/W.

In accordance with another aspect of the present invention, there is provided a white light illumination system, comprising:

- a radiation source;
- a first $\text{APO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor, where A comprises at least one of Sr, Ca, Ba or Mg;
- a second phosphor selected from at least one of:
 - a) an ASiO:Eu^{2+} phosphor, where A comprises at least one of Ba, Ca, Sr or Mg;
 - b) an ADSiO:Eu^{2+} phosphor, where A comprises at least one of Ba, Ca or Sr and D comprises at least one of Mg or Zn; or
 - c) an AAIO:Eu^{2+} phosphor, where A comprises at least one of Ba, Sr or Ca; and
- a third phosphor selected from at least one of:
 - d) an AMgAlO:Eu^{2+} phosphor where A comprises at least one of Ba, Ca or Sr;
 - e) a DPOCl:Eu^{2+} phosphor where D comprises at least one of Sr, Ba, Ca or Mg;
 - f) an EO*AlO:Eu^{2+} phosphor, where E comprises at least one of Ba, Sr or Ca;

(30)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

- g) an EAIO:Eu^{2+} phosphor, where E comprises at least one of Ba, Sr or Ca; or
- h) GAIO:Eu^{2+} phosphor, where G comprises at least one of K, Li, Na or Rb.

5 In accordance with another aspect of the present invention, there is provided a method of making a white light illumination system, comprising blending a first phosphor powder having a peak emission wavelength of about 575 to about 620 nm, a second phosphor powder having a peak emission wavelength of about 495 to about 550 nm, and a third phosphor powder having a peak emission wavelength of about 420 to about 480 nm to form a phosphor powder mixture, and placing the phosphor powder mixture into the white light illumination system adjacent a light emitting diode.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is an illustration of a CIE chromaticity diagram.

Figure 2 is schematic illustration of a white light illumination system according to one embodiment of the present invention.

Figures 3-5 are cross-sectional schematic views of illumination systems using an LED according to the first preferred embodiment of the present invention.

Figure 6 is a cross-sectional schematic view of an illumination system using a fluorescent lamp according to the second preferred embodiment of the present invention.

(31)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

Figure 7 is a cross-sectional schematic view of an illumination system using a plasma display according to the third preferred embodiment of the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

5 In view of the problems in the prior art, it is desirable to obtain a white light illumination system whose color output is less sensitive to variations during system operation and manufacturing process, such as due to variations in the LED power, the width of the LED active layer band gap and the thickness of the luminescent material. The present inventors have
10 discovered that a color output of the radiation source - luminescent material system is less sensitive to these variations if the color output of the system does not include significant visible radiation emitted by the radiation source, such as an LED. In this case, the color output of the system does not vary significantly with the LED power, band gap width and the luminescent
15 material thickness. The term luminescent material preferably comprises a phosphor in loose or packed powder form.

The color output of the system does not vary significantly with the thickness of the luminescent material if the white light emitted by the system lacks any significant visible component emitted by the radiation source, such
20 as the LED. Therefore, the amount of transmission of the LED radiation through the luminescent material, such as a phosphor, does not affect the color output of the system. This can be achieved in at least two ways.

One way to avoid affecting the color output of the system is by using a radiation source that emits radiation in a wavelength that is not visible to the
25 human eye. For example, an LED may be constructed to emit ultraviolet (UV)

(32)

WO 01/59001

PCT/US01/15654

radiation having a wavelength of 380 nm or less that is not visible to the human eye. Furthermore, the human eye is not very sensitive to UV radiation having a wavelength between 380 and 400 nm and to violet light having a wavelength between 400 and 420 nm. Therefore, the radiation emitted by the LED having a wavelength of 420 nm or less would not substantially affect the color output of the LED - phosphor system irrespective of whether the emitted LED radiation is transmitted through the phosphor or not, because radiation having a wavelength of about 420 nm or less is not significantly visible to a human eye.

The second way to avoid affecting the color output of the system is by using a thick luminescent material which does not allow the radiation from the radiation source to pass through it. For example, if the LED emits visible light between 420 and 650 nm, then in order to ensure that the phosphor thickness does not affect the color output of the system, the phosphor should be thick enough to prevent any significant amount of visible light emitted by the LED from penetrating through the phosphor. However, while this way to avoid affecting the color output of the system is possible, it is not preferred because it lowers the output efficiency of the system.

In both cases described above, the color of the visible light emitted by the system is solely dependent on the type of luminescent material used. Therefore, in order for the LED - phosphor system to emit white light, the phosphor should emit white light when it is irradiated by the LED radiation.

Furthermore, by utilizing more than one phosphor the color properties of the white light may be varied to meet the desired color parameters. For example, by selecting certain phosphors in a certain ratio, the color temperature and the CRI of the white light or the efficacy of the system may be optimized. For example, phosphor ratios may be selected to obtain a white

(33)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

light illumination system with a color temperature of 3000K to 6500K, a CRI of above 70 and an efficacy of above 300 lm/W, which is desirable in the North American markets. A color temperature of 4000 to 6500K is particularly desirable for a flashlight. Alternatively, other phosphor ratios may be selected to obtain a white light illumination system with a color temperature of 3000K to 4100K, a CRI of above 90 and an efficacy of above 200 lm/W, which is desirable in the European markets.

The present inventors have discovered that when a first orange emitting phosphor having a peak emission wavelength between about 575 and 620 nm, a second blue-green emitting phosphor having a peak emission wavelength between about 495 to about 550 nm, and a third blue emitting phosphor having a peak emission wavelength of about 420 to about 480 are used together, a human observer perceives their combined emission as white light. Furthermore, in order to increase the CRI of the illumination system, a fourth red emitting phosphor having a peak emission wavelength of about 620 nm to about 670 nm may be optionally added.

Figure 2 schematically illustrates the above principle. In Figure 2, a radiation source 1, such as an LED, emits radiation 2 incident on three luminescent materials layers 3, such as the above described first, second and third phosphors. The radiation 2 may have a wavelength to which the human eye is not sensitive, such as 420 nm and below. Alternatively, the phosphors 3 may be too thick to allow significant radiation 2 to penetrate to the other side. After absorbing the incident radiation 2, the first phosphor emits orange light 4 having a peak emission wavelength between 575 and 620 nm, the second phosphor emits blue-green light 5 having a peak emission wavelength between 495 and 550 nm, and the third phosphor emits blue light 6 having a peak emission wavelength between 420 and 480. If present, the fourth

(34)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

phosphor emits red light 7 having a peak emission wavelength between 620 nm and 670 nm. The human observer 8 perceives the combination of the orange 4, blue-green 5, blue 6 and optionally red 7 light as white light 9. Figure 2 schematically illustrates that different color light 4, 5, 6, 7 emanates from discrete phosphor areas to illustrate the concept of color mixing. However, it should be understood that light 4, 5, 6 and 7 may be emitted from the same area and/or from the entire phosphor if the individual phosphors are blended together to form a single blended phosphor layer 3.

Any luminescent materials, such as phosphors and scintillators may be used in combination with a radiation source to form the white light illumination system. Preferably, the luminescent materials have a high quantum efficiency at a particular emission wavelength of the radiation source. Furthermore, each luminescent material is preferably transparent to the visible light wavelengths emitted by the other luminescent material.

1. The Radiation Source

The radiation source 1 may comprise any radiation source capable of causing an emission from the phosphors. Preferably, the radiation source 1 comprises an LED. However, the radiation source 1 may also comprise a gas, such as mercury in a fluorescent lamp or high pressure mercury vapor lamp, or a noble gas, such as Ne, Ar and/or Xe in a plasma display.

For example, the radiation source 1 may comprise any LED which causes the phosphors 3 to emit radiation 9 which appears white to the human observer 8 when the radiation 2 emitted by the LED is directed onto the phosphors. Thus, the LED may comprise a semiconductor diode based on any suitable III-V, II-VI or IV-IV semiconductor layers and having an emission wavelength of 360 to 420 nm. For example, the LED may contain at least one

(35)

WO 01/89901

PCT/US01/15654

semiconductor layer based on GaN, ZnSe or SiC semiconductors. The LED may also contain one or more quantum wells in the active region, if desired. Preferably, the LED active region may comprise a p-n junction comprising GaN, AlGaIn and/or InGaIn semiconductor layers. The p-n junction may be separated by a thin undoped InGaIn layer or by one or more InGaIn quantum wells. The LED may have an emission wavelength between 360 and 420 nm, preferably between 370 and 405 nm, most preferably between 370 and 390 nm. However, an LED with an emission wavelength above 420 nm may be used with a thick phosphor, whose thickness prevents the light emitted from the LED from penetrating through the phosphor. For example the LED may have the following wavelengths: 370, 375, 380, 390 or 405 nm.

The radiation source 1 of the white light illumination system has been described above as a semiconductor light emitting diode. However, the radiation source of the present invention is not limited to a semiconductor light emitting diode. For example, the radiation source may comprise a laser diode or an organic light emitting diode (OLED). The preferred white light illumination system described above contains a single radiation source 1. However, if desired, plural radiation sources may be used in the system in order to improve the emitted white light or to combine the emitted white light with a light of a different color(s). For example, the white light emitting system may be used in combination with red, green and/or blue light emitting diodes in a display device.

2. The First Phosphor

The first luminescent material may be any phosphor, which in response to the incident radiation 2 from the radiation source 1, emits visible light having a peak emission wavelength of about 375 to about 620 nm. If the radiation source 1 comprises an LED having a peak emission wavelength

(36)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

between 360 and 420 nm, then the first phosphor may comprise any commercially available phosphor having the peak emission wavelength between 575 and 620 nm and a high relatively efficacy and quantum efficiency for incident radiation having a peak wavelength between 360 and 420 nm.

- 5 Preferably, the first phosphor comprises $\text{APO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, where A comprises at least one of Sr, Ca, Ba or Mg. Most preferably, the first phosphor comprises a europium and manganese doped alkaline earth pyrophosphate phosphor, $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$. The phosphor may be written as $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mn}_y)_2\text{P}_2\text{O}_7$, where $0 < x \leq 0.2$, and $0 < y \leq 0.2$. Preferably, A comprises strontium ions. This phosphor is preferred for an LED radiation source because it has a high efficacy and high quantum efficiency for incident radiation having a peak wavelength between 360 and 420 nm, such as that emitted by an LED. Alternatively, the first phosphor may comprise $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, where A comprises at least one of Sr, Ca, Ba or Mg.

- 15 In the Eu^{2+} and Mn^{2+} doped alkaline earth pyrophosphate phosphor, the Eu ions generally act as sensitizers and Mn ions generally act as activators. Thus, the Eu ions absorb the incident energy (i.e., photons) emitted by the radiation source and transfer the absorbed energy to the Mn ions. The Mn ions are promoted to an excited state by the absorbed transferred energy and emit a broad radiation band having a peak wavelength that varies from about 575 to 595 nm when the A ions comprise Sr ions. Alternatively, A may comprise 50 molar percent Sr ions and 50 molar percent Mg ions, such that the $\text{APO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor comprises a $\text{SrMgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor which has a peak wavelength of about 615 nm.

- 25 3. The Second Phosphor

(37)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

The second luminescent material may be any phosphor, which in response to the incident radiation 2 from the radiation source 1, emits visible light having a peak emission wavelength of about 495 nm to about 550 nm. If the radiation source 1 comprises an LED having a peak emission wavelength between 360 and 420 nm, then the second phosphor may comprise any commercially available phosphor having the peak emission wavelength between 495 and 550 nm and a high relatively efficacy and quantum efficiency for incident radiation having a peak wavelength between 360 and 420 nm. For example, the following three Eu^{2+} activated alkaline earth silicate and alkaline earth aluminate phosphors fit this criteria.

One such phosphor is a divalent europium activated alkaline earth silicate phosphor, $\text{ASiO}_4\text{Eu}^{2+}$, where A comprises at least one of Ba, Ca, Sr or Mg. Preferably, the $\text{ASiO}_4\text{Eu}^{2+}$ phosphor has the following composition: $\text{A}_x\text{SiO}_4\text{Eu}^{2+}$, where A preferably comprises at least 60% Ba, 30% or less Sr and 10% or less Ca. If A comprises Ba or Ca, then the phosphor peak emission wavelength is about 505 nm. If A comprises Sr, then the phosphor peak emission wavelength is about 580 nm. Therefore, A most preferably comprises Ba ions or Ba ions with some Ca and/or Sr ions to obtain a desired peak wavelength.

In the alkaline earth silicate phosphor, the europium activator substitutes on the alkaline earth lattice site, such that the phosphor may be written as: $((\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$, where $0 < x \leq 0.2$. The alkaline earth silicate phosphor may also contain other impurities and dopants. For example, the phosphor may contain a small amount of fluorine incorporated during powder processing from a fluorine containing flux compound, such as BaF_2 or EuF_3 .

(38)

WG 01/89001

PCT/US01/15654

- Another divalent europium activated alkaline earth silicate phosphor, ADSiO:Eu^{2+} where A comprises at least one of Ba, Ca or Sr and D comprises at least one of Mg and Zn, is suitable as the second phosphor. Preferably, the ADSiO:Eu^{2+} phosphor has the following composition: $\text{A}_2\text{DSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$. The peak emission wavelength and the relative quantum efficiency of each isomorphous phosphor is illustrated in Table I below:

Table I

	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D
	Ca	Mg	Sr	Mg	Sr	Zn	Sr/ Ba	Mg	Ba	Mg	Ba	Zn
Peak λ	535		470		470		440		500		505	

Therefore, A most preferably comprises Ba ions and/or Ba ions with some Ca or Sr ions in order to obtain the desired peak wavelength.

- In the alkaline earth silicate phosphor, the europium activator substitutes on the alkaline earth lattice site, such that the phosphor may be written as: $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{DSi}_2\text{O}_7$, where $0 < x \leq 0.2$. The alkaline earth silicate phosphor may also contain other impurities and dopants. For example, the phosphor may contain a small amount of fluorine incorporated during powder processing from a fluorine containing flux compound, such as BaF_2 or EuF_3 .

- A divalent europium activated alkaline earth aluminate phosphor, AAIO:Eu^{2+} , where A comprises at least one of Ba, Sr or Ca is also suitable for use as the second phosphor. Preferably, the AAIO:Eu^{2+} phosphor has the following composition: $\text{AAI}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, where A comprises at least 50% Sr, preferably at least 80% Sr and 20% or less Ba. If A comprises Ba, then the phosphor peak emission wavelength is about 505 nm. If A comprises Sr, then

(39)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

the phosphor peak emission wavelength is about 520 nm. If A comprises Ca, then the phosphor peak emission wavelength is about 440 nm. Therefore, A most preferably comprises Sr or Sr and Ba ions in order to obtain the desired peak wavelength.

- 5 In the alkaline earth aluminate phosphor, the europium activator substitutes on the alkaline earth lattice site, such that the phosphor may be written as: $(A_{1-x}Eu_x)Al_2O_4$, where $0 < x \leq 0.2$. The alkaline earth aluminate phosphor may also contain other impurities and dopants, such as fluorine incorporated from a flux.
- 10 The europium activated alkaline earth silicate phosphors are described in detail in G. Blasse et al., "Fluorescence of Eu^{2+} Activated Silicates" 23 Philips Res. Repts. 189-200 (1968), incorporated herein by reference. The europium activated alkaline earth aluminates phosphors are described in detail in G. Blasse et al., "Fluorescence of Eu^{2+} Activated Alkaline-Earth Aluminates" 23
- 15 Philips Res. Repts. 201-206 (1968), incorporated herein by reference. These references also illustrate the emission and excitation spectra of the above described phosphors.

- In one aspect of the present invention, the second phosphor may comprise a plurality of the silicate and aluminate phosphors in order to
- 20 optimize the color or other emission properties, if desired. For example, the second phosphor may comprise the following combinations: $ASiO:Eu^{2+}$ and $ADSiO:Eu^{2+}$, $ASiO:Eu^{2+}$ and $AAiO:Eu^{2+}$, $ADSiO:Eu^{2+}$ and $AAiO:Eu^{2+}$, $ASiO:Eu^{2+}$ and $ADSiO:Eu^{2+}$ and $AAiO:Eu^{2+}$. The above mentioned phosphors may be placed into the same illumination system as overlying layers or as a
- 25 blend.

4. The Third Phosphor

(40)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

The third luminescent material may be any phosphor, which in response to the incident radiation 2 from the radiation source 1, emits visible light having a peak emission wavelength of about 420 nm to about 480 nm. If the radiation source 1 comprises an LED having a peak emission wavelength
 5 between 360 and 420 nm, then the third phosphor may comprise any commercially available phosphor having the peak emission wavelength between 420 and 480 nm and a high efficacy and quantum efficiency for incident radiation having a peak wavelength between 360 and 420 nm. For example, the following two commercially available Eu^{2+} activated phosphors
 10 fit this criteria.

One example of a third phosphor having a peak emission wavelength between 420 and 480 nm is the divalent europium activated halophosphate phosphor, DPOCl:Eu^{2+} , where D comprises at least one of Sr, Ba, Ca or Mg. The DPOCl:Eu^{2+} phosphor preferably comprises the commercially available
 15 "SECA" phosphor, $\text{D}_2(\text{PO}_4)_2\text{Cl:Eu}^{2+}$. A small amount of phosphate may be replaced by a small amount of borate to increase the emission intensity. The peak emission wavelength of this phosphor varies with the ratio of strontium to other alkaline earth ions. When D comprises only Sr ions, the peak
 20 emission wavelength is 447 nm. Substitution of the Sr ions with Ba ions cause the peak emission to shift to a lower wavelength, while substitution of the Sr ions with Ca ions cause the peak emission to shift to a higher wavelength. For example, if the 0.5 moles out of the 5 moles of Sr ions are substituted with 0.5
 25 moles of Ca ions, then the peak emission shifts to 452 nm. If 1 mole of Sr ions are substituted with 0.5 moles of Ca ions and 0.5 moles of Ba ions, then the peak emission shifts to 445 nm. Therefore, the preferred SECA phosphor composition is $(\text{Sr}_{1-y-z}\text{Ba}_y\text{Ca}_z)_5\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_2\text{Cl}$, where $0.01 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$ and $0 \leq z \leq 0.1$ and the preferred peak emission wavelength is 447-450 nm.

(41)

WO 01/59001

PCT/US01/15654

Another example of a third phosphor having a peak emission wavelength between 420 and 480 nm is the divalent europium activated alkaline earth metal aluminate phosphor, $AMgAlO:Eu^{2+}$, where A comprises at least one of Ba, Ca or Sr. The preferred aluminate phosphor may have various magnesium, aluminum and oxygen molar ratios and is commercially available under the name "BAM." For example, one preferred BAM phosphor may be written as $AMg_2Al_4O_{17}:Eu^{2+}$, where A preferably comprises at least 90% Ba ions. This phosphor has the following formula: $(Ba_{1-x}Eu_x)Mg_2Al_4O_{17}$, where $0 < x \leq 0.2$, preferably $x \sim 0.07$. Alternatively, BAM has the following molar ratios: $BaMgAl_4O_{17}:Eu^{2+}$. The BAM phosphor has an emission peak at about 450 nm due to the Eu^{2+} activator on the A lattice site. The emission peak shifts from 450 nm to a higher wavelength as the amount of barium ions substituted with strontium ions increases.

Other examples of a third phosphor having a peak emission wavelength between 420 and 480 nm comprise divalent europium activated aluminate phosphors selected from an $EO^*AlO:Eu^{2+}$ phosphor, an $EAIO:Eu^{2+}$ phosphor and/or a $GAIO:Eu^{2+}$ phosphor, where E comprises at least one of Ba, Sr or Ca ions and G comprises at least one of K, Li, Na or Rb ions. Preferably, E comprises Ba ions substituted with 0-10% of Sr or Ca ions and G comprises K substituted with 0-10% of Li, Na or Rb ions. Preferably, the $EO^*AlO:Eu^{2+}$ phosphor comprises $z(BaO)^*6Al_2O_3:Eu^{2+}$ or $z(Ba_{1-x}Eu_x)O^*6Al_2O_3$, where $1 \leq z \leq 1.8$, and $0 < x \leq 0.2$. The $EAIO:Eu^{2+}$ phosphor preferably comprises $BaAl_2O_9:Eu^{2+}$ or $(Ba_{1-x}Eu_x)Al_2O_9$, where $0 < x \leq 0.2$. The $GAIO:Eu^{2+}$ phosphor preferably comprises $KAl_3O_{11}:Eu^{2+}$ or $(K_{1-x}Eu_x)Al_3O_{11}$, where $0 < x \leq 0.2$. The EO^*AlO , $EAIO$ and $GAIO$ phosphors are described in the following references, each incorporated herein by reference in their entirety: A.L.N. Stevels and A.D.M. Schrama-de Pauw, Journal of the Electrochemical Society, 123 (1976) 691; J.M.P.J. Versteegen, Journal of the

(42)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

Electrochemical Society, 121 (1974) 1623; and C.R. Ronda and B.M.J. Smets, Journal of the Electrochemical Society, 136 (1989) 570.

In one aspect of the present invention, the third phosphor may comprise a blend of SBGA, BAM and/or one or more aluminate phosphors in order to optimize the color or other emission properties, if desired.

5. The Optional Fourth Phosphor

The optional fourth luminescent material may be any phosphor, which in response to the incident radiation 2 from the radiation source 1, emits visible light having a peak emission wavelength of about 620 nm to about 670 nm. This red emitting phosphor may be added to the first, second and third phosphors to improve the CRI of the white light emitted by the combination of phosphors. Since the CRI is a measure of how the test colors appear under illumination from the phosphor compared to under illumination from a black body, the white light emitted from phosphor will better approximate the white light from a black body if the phosphor emission comprises additional individual colors. If the radiation source 1 comprises an LED having a peak emission wavelength between 360 and 420 nm, then the second phosphor may comprise any commercially available phosphor having the peak emission wavelength between 620 and 670 nm and a high efficacy and quantum efficiency for incident radiation having a peak wavelength between 360 and 420 nm. For example, the Mn^{4+} activated fluorogermanate phosphor fits this criteria.

For example, the fluorogermanate phosphor may comprise a magnesium fluorogermanate phosphor, $MgO \cdot MgF_2 \cdot GeO_2 \cdot Mn^{4+}$, preferably the commercially available $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2 \cdot Mn^{4+}$ phosphor. This

(43)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

phosphor emits a structured red luminescence band having six peaks at room temperature between 623 and 664 nm.

6. The Phosphor Blend

According to one preferred aspect of the present invention, the first, second, third and optionally fourth phosphors are interspersed. Most preferably, the phosphors are blended together to form a uniform blend. The amount of each phosphor in the blend depends on the type of phosphor and the type of radiation source used. However, the first, second, third and optionally fourth phosphors should be blended such that the combination of the emission from the phosphors appears white to a human observer.

Alternatively, the first, second, third and optionally fourth phosphors may comprise discrete layers formed over the radiation source. However, the upper phosphor layers should be substantially transparent to the radiation emitted by the lower phosphors.

The composition of the phosphor powder blend may be optimized based on the number of phosphors used, the desired blend CRI and efficacy, the composition of the phosphors and the peak emission wavelength of the radiation source. For example, in order to decrease the color temperature of the phosphor blend for a constant excitation radiation wavelength, the ratio of blue to orange emitting phosphors may be decreased. In order to increase the CRI of the phosphor blend, a fourth phosphor, such as a red emitting phosphor, may be added to the blend.

The phosphor blend of a first preferred aspect of the present invention preferably contains at least three phosphors, wherein the white light emitted by the phosphor blend in response to incident or excitation radiation having a peak wavelength between 360 and 420 nm comprises a color temperature

(44)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

between 3000K and 6500K, a CRI above 70 and an efficacy of above 200 lm/W. More preferably, the blend efficacy is above 264 lm/W and the color temperature is between 3300K and 4100K. Most preferably the efficacy is above 340 lm/W.

- 5 The preferred first, second and third phosphors of the first preferred aspect of the invention comprise strontium pyrophosphate, alkali earth silicate and SECA, respectively. The composition of the blend of the first preferred aspect comprises about 55 to about 75 weight percent $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor, about 11 to about 22 weight percent
10 $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor and about 13 to about 22 weight percent $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl:Eu}^{2+}$ phosphor.

- The high CRI phosphor blend according to a second preferred aspect of the present invention preferably contains at least four phosphors, wherein the white light emitted by the phosphor blend in response to incident radiation
15 having a peak wavelength between 360 and 420 nm comprises a color temperature between 3000K and 4100K, a CRI above 90 and an efficacy above 200 lm/W. More preferably, the blend efficacy is above 264 lm/W and the color temperature is between 3300K and 3800K.

- The preferred first, second, third and fourth phosphors of the second preferred aspect of the invention comprise strontium pyrophosphate, alkali earth silicate, SECA, and magnesium fluorogermanate, respectively. The composition of the blend of the second preferred aspect comprises about 11 to about 43 weight percent $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor, about 9 to about 15 weight percent $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor, about 6 to about 14 weight
25 percent $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl:Eu}^{2+}$ phosphor, and about 30 to about 71 weight percent $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2\text{:Mn}^{4+}$ phosphor.

(45)

WO 01/89601

PCT/US01/15654

However, other phosphors having the desired peak emission wavelengths may be used instead of or in addition to the phosphors described above. For example, for radiation sources other than LEDs, phosphors that have a high efficacy and high quantum efficiency for incident radiation having a peak wavelength of 254 nm and 147 nm, may be used for fluorescent lamp and plasma display applications, respectively. The mercury gas emission in a fluorescent lamp has a peak emission wavelength of 254 nm and Xe plasma discharge in a plasma display has a peak emission wavelength of 147 nm.

10 7. The Illumination System

According to the first preferred embodiment of the present invention, the first, second, third and optionally fourth phosphor powders are placed into a white light illumination system containing an LED radiation source. The white light illumination system may have various different structures.

15 The first preferred structure is schematically illustrated in Figure 3. The illumination system includes a light emitting diode chip 11 and leads 13 electrically attached to the LED chip. The leads 13 may comprise thin wires supported by a thicker lead frame(s) 15 or the leads may comprise self supported electrodes and the lead frame may be omitted. The leads 13 provide current to the LED chip 11 and thus cause the LED chip 11 to emit radiation.

The LED chip 11 is encapsulated within a shell 17 which encloses the LED chip and an encapsulant material 19. Preferably, the encapsulant comprises a UV resistant epoxy. The shell 17 may be, for example, glass or plastic. The encapsulant material may be, for example, an

25

(46)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

epoxy or a polymer material, such as silicone. However, a separate shell 17 may be omitted and the outer surface of the encapsulant material 19 may comprise the shell 17. The LED chip 11 may be supported, for example, by the lead frame 15, by the self supporting electrodes, the bottom of the shell 17 or by a pedestal mounted to the shell or to the lead frame.

The first preferred structure of the illumination system includes a phosphor layer 21 comprising the first, second, third and optionally fourth phosphors. The phosphor layer 21 may be formed over or directly on the light emitting surface of the LED chip 11 by coating and drying a suspension containing the first, second, third and optionally fourth phosphor powders over the LED chip 11. After drying, the phosphor powders form a solid phosphor layer or coating 21. Both the shell 17 and the encapsulant 19 should be transparent to allow white light 23 to be transmitted through those elements. The phosphor emits white light 23 which comprises the orange, blue-green, blue and optionally red light emitted by the first, second, third and optionally fourth phosphors, respectively.

Figure 4 illustrates a second preferred structure of the system according to the first preferred embodiment of the present invention. The structure of Figure 4 is the same as that of Figure 3, except that the phosphor powders are interspersed within the encapsulant material 19, instead of being formed over the LED chip 11. The first phosphor powders may be

(47)

WO 01/59001

PCT/US01/15654

interspersed within a single region of the encapsulant material 19 or throughout the entire volume of the encapsulant material. The phosphor powders are interspersed within the encapsulant material, for example, by adding the powders to a polymer precursor, and then curing the polymer precursor to solidify the polymer material. Alternatively, the phosphor powders may be mixed in with the epoxy encapsulant. Other phosphor interspersation methods may also be used. The phosphor powders may be premixed prior to adding a mix of these powders to the encapsulant material 19 or the phosphor powders may be added to the encapsulant material 19 separately. Alternatively, a solid phosphor layer 21 comprising the first, second, third and optionally fourth phosphors may be inserted into the encapsulant material 19 if desired. In this structure, the phosphor layer 21 absorbs the radiation 25 emitted by the LED and in response, emits white light 23.

Figure 5 illustrates a third preferred structure of the system according to the first preferred embodiment of the present invention. The structure of Figure 5 is the same as that of Figure 3, except that the phosphor layer 21 containing the first, second, third and optionally fourth phosphors is formed on the shell 17, instead of being formed over the LED chip 11. The phosphor layer 21 is preferably formed on the inside surface of the shell 17, although the phosphor layer 21 may be formed on the outside surface of the

(48)

WO 01/59001

PCT/US01/15654

shell, if desired. The phosphor layer 21 may be coated on the entire surface of the shell or only a top portion of the surface of the shell 17.

Of course, the embodiments of Figures 3-5 may be combined and the phosphor may be located in any two or all three locations or in any other
5 suitable location, such as separately from the shell or integrated into the LED.

According to the second preferred embodiment of the present invention, the first, second, third and optionally fourth powders are placed into a white light illumination system containing a fluorescent lamp radiation source. A portion of a fluorescent lamp is schematically illustrated in Figure
10 6. The lamp 31 contains a phosphor coating 35 comprising the first, second, third and optionally fourth phosphors on a surface of the lamp cover 33, preferably the inner surface. The fluorescent lamp 31 also preferably contains a lamp base 37 and a cathode 39. The lamp cover 33 encloses a gas, such as mercury, which emits UV radiation in response to a voltage applied to the
15 cathode 39.

According to the third preferred embodiment of the present invention, the first, second, third and optionally fourth phosphor powders are placed into a white light illumination system containing a plasma display device. Any plasma display device, such as an AC or a DC plasma display panel may
20 be used, such as the devices described on pages 623-639 of the *Phosphor Handbook*, Edited by S. Shionoya and W.M. Yen, CRC Press, (1987, 1999), incorporated herein by reference. Figure 7 schematically illustrates one cell of a DC plasma display device 41. The cell contains a first glass plate 42, a second glass plate 43, at least one cathode 44, at least one anode 45, a
25 phosphor layer 46 comprising the first, second, third and optionally fourth phosphors, barrier ribs 47 and a noble gas space 48. In an AC plasma display

(49)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

device, an extra dielectric layer is added between the cathode and the gas space 48. An application of a voltage between the anode 45 and the cathode 44 causes the noble gas in space 48 to emit short wavelength vacuum ultraviolet radiation (VUV), which excites the phosphor layer 46 causing it to emit white light.

8. The Processing Method

The individual phosphors may be made, for example, by any ceramic powder method, such as a wet chemical method or a solid state method.

Preferably, the method of making the first phosphor comprising europium and manganese doped strontium pyrophosphate phosphor comprises the following steps. First, the starting compounds of the first phosphor material are manually blended or mixed in a crucible or mechanically blended or mixed in another suitable container, such as a ball mill, to form a starting powder mixture. The starting compounds may comprise any oxide, phosphate, hydroxide, oxalate, carbonate and/or nitrate starting phosphor compound. The preferred starting phosphor compounds comprise strontium hydrogen phosphate, SrHPO_4 , manganese carbonate MnCO_3 , europium oxide, Eu_2O_3 , and ammonium hydrogen phosphate $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ powders. The $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ powder is preferably added in an amount comprising 2% in excess of the stoichiometric ratio per mole of the first phosphor produced. A small excess of the Sr compound may also be

(50)

WO 01/59001

PCT/US01/15654

added if desired. Calcium, barium and magnesium starting compounds may also be added if it is desired to substitute some or all of the strontium with calcium, barium and/or magnesium. The starting powder mixture is then heated in air at about 300 to 800 °C for about 1-5 hours, preferably at 600 °C.

- 5 The resulting powder is then re-blended and subsequently fired in a reducing atmosphere at about 1000 to 1250 °C, preferably 1000 °C, to form a calcined phosphor body or cake. Preferably the starting powder mixture is calcined in a furnace in an atmosphere comprising nitrogen and 0.1 to 10% hydrogen for four to ten hours, preferably eight hours, and subsequently cooled in the same
- 10 atmosphere by turning off the furnace.

Preferably, the method of making the second preferred $(\text{Ba,Sr,Ca})_2\text{SiO}_4\text{Eu}^{2+}$ phosphor comprises the following steps. First, the starting compounds of the phosphor are manually blended or mixed in a crucible or mechanically blended or mixed in another suitable container, such

15 as a ball mill, to form a starting powder mixture. The starting compounds may comprise any oxide, hydroxide, oxalate, carbonate and/or nitrate starting phosphor compound. The preferred starting phosphor compounds comprise barium carbonate BaCO_3 , strontium carbonate SrCO_3 , calcium carbonate CaCO_3 , europium oxide, Eu_2O_3 , and silicic acid, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

- 20 Preferably, a flux, such as CaF_2 is added to the starting materials in an amount of 0.5 to 3 mole percent per mole of the phosphor produced. The starting

(51)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

powder mixture is then fired a first time in a carbon containing atmosphere, such as in a charcoal containing atmosphere at 1200 to 1400 °C for 5 to 7 hours to form a first calcined phosphor body or cake. The resultant cake is then ground and milled to a powder. This powder is then annealed or fired a
5 second time in a reducing atmosphere at about 900 to 1200 °C to form a second calcined phosphor body or cake. Preferably the powder is annealed in a furnace in an atmosphere comprising nitrogen and 0.1 to 10% hydrogen for two to six hours.

The solid calcined phosphor bodies may be converted to a first
10 phosphor powder in order to easily coat the phosphor powder on a portion of the white light illumination system. The solid phosphor body may be converted to the first phosphor powder by any crushing, milling or pulverizing method, such as wet milling, dry milling, jet milling or crushing. Preferably, the solid body is wet milled in propanol, methanol and/or water,
15 and subsequently dried.

The third and fourth phosphors are commercially available as phosphor powders and thus, their exact method of manufacture is not significant. The synthesis of BAM and SECA phosphors is described on pages 398-399 and 416-419 of S. Shionoya et al., *Phosphor Handbook*, CRC Press
20 (1987, 1999), incorporated herein by reference. In general, a method of making a commercial BAM phosphor involves blending starting materials comprising barium carbonate, magnesium carbonate, alumina or aluminum hydroxide, europium oxide and optionally a flux, such as aluminum fluoride or barium chloride. The starting powder mixture is then fired in a reducing atmosphere
25 at about 1200 to 1400 °C to form a calcined phosphor body or cake. The cake

(52)

WO 01/79901

PCT/US01/15654

may be reground and refired under the same conditions. A method of making a commercial SECA phosphor involves blending starting materials comprising strontium carbonate, strontium orthophosphate, strontium chloride and europium oxide. The starting powder mixture is then fired in a
5 reducing atmosphere at about 1000 to 1200 °C to form a calcined phosphor body or cake. The cake is then ground into a phosphor powder.

The first, second, third and optionally fourth phosphor powders are then blended or mixed together to form a phosphor powder blend or mixture. The powders may be manually blended in a crucible or mechanically blended
10 in another suitable container, such as a ball mill. Of course, the phosphor powder blend may contain more than four powders, if desired. Alternatively, the bodies may be pulverized and blended together.

The phosphor powder blend is then placed into the white light illumination system. For example, the phosphor powder blend may be placed
15 over the LED chip, interspersed into the encapsulant material or coated onto the surface of the shell, as described above with respect to the first preferred embodiment of the present invention.

If the phosphor powder blend is coated onto the LED chip or the shell, then preferably, a suspension of the phosphor powder blend and a liquid is used to coat the LED chip or the shell surface. The suspension may also
20 optionally contain a binder in a solvent. Preferably, the binder comprises an organic material, such as nitrocellulose or ethylcellulose, in a solvent such as butyl acetate or xylol. The binder enhances the adhesion of the powder particles to each other and to the LED or the shell. However, the binder may
25 be omitted to simplify processing, if desired. After coating, the suspension is dried and may be heated to evaporate the binder. The phosphor powder blend acts as the phosphor layer 21 after drying the solvent.

(53)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

If the phosphor blend is to be interspersed within the encapsulant material 19, then the phosphor blend may be added to a polymer precursor, and then the polymer precursor may be cured to solidify the polymer material. Alternatively, the phosphor blend may be mixed in with the epoxy encapsulant. Other phosphor interspersal methods may also be used.

If the phosphor blend is placed into a fluorescent lamp or a plasma display, then a suspension of the phosphor powder blend and a liquid is used to coat the lamp or plasma display interior surface. The suspension may also optionally contain a binder in a solvent, as described above.

9. Specific Examples

The following examples are merely illustrative; and should not be construed to be any sort of limitation on the scope of the claimed invention.

Example 1

Three blends of three phosphors were prepared by the above mentioned process. The blend composition was varied based on the peak emission wavelength of the radiation source to be used with the blend. In general, for LED radiation sources having a peak emission or excitation wavelength between 370 and 405 nm, the amount of the first orange emitting phosphor in the blend increased while the amount of the second blue-green and third blue emitting phosphors decreased with increasing excitation wavelength. The excitation wavelength, the blend composition, the CIE color coordinates (ccx and ccy), the color temperature, the CRI and the efficacy of the blend are summarized in Table II, below.

(54)

WG 01/89801

PCT/US01/15654

Table II

EXCITA TION λ	PHOSPHOR BLEND (WT %)	ccx	ccy	Color T (K)	CRI	Efficacy (lm/W)
380 nm	SrP (57.5) BASI (21.5) SECA (21.0)	.4011	.3807	3507	70.5	346.4
390 nm	SrP (61.4) BASI (19.4) SECA (19.2)	.3995	.3830	3565	70.7	347.3
405 nm	SrP (73.7) BASI (12.1) SECA (14.2)	.3899	.3791	3767	72.3	349.6

- In the above table, the following abbreviations were used: BASI = $(\text{Ba}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$; SECA = $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$; SrP = $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$. Efficacy is defined as the product of the system luminosity times 683 lm/W, where 683 lm/W is the peak luminosity at 555 nm. System luminosity is defined as $(\int F(\lambda) Y(\lambda) d\lambda) / (\int F(\lambda) d\lambda)$, where $F(\lambda)$ is the emission spectrum and $Y(\lambda)$ is the eye sensitivity curve. As illustrated in Table II, the color temperature of the blends varied from 3507 to 3767 K, the CRI varied from 70.5 to 72.3 and the efficacy varied from 346.4 to 349.6 lm/W. These high efficacy blends are preferred for the white light illumination systems sold in the North American lighting market.

Example 2

- Three blends of four phosphors were prepared by the above mentioned process. The blend composition was varied based on the peak

(55)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

emission wavelength of the radiation source to be used with the blend. In general, for LED radiation sources having a peak emission or excitation wavelength between 370 and 405 nm, the amount of the first, second and third phosphors in the blend increased while the amount of the fourth phosphor decreased, with increasing excitation wavelength. The excitation wavelength, the blend composition, the CIE color coordinates (ccx and ccy), the color temperature, the CRI and the efficacy of the blend are summarized in Table III, below.

Table III

EXCITA TION λ	PHOSPHOR BLEND (WT %)	ccx	ccy	Color T (K)	CRI	Efficacy (lm/W)
380 nm	SrP (12.7) BASI (10.0) SECA (7.4) MgF (69.9)	.4017	.3835	3519	93	285
390 nm	SrP (17.6) BASI (11.8) SECA (9.0) MgF (61.6)	.4065	.3793	3374	93.5	272.2
405 nm	SrP (41.5) BASI (14.2) SECA (12.8) MgF (31.5)	.3967	.3743	3557	91.3	264.7

10

In the above table, the following abbreviations were used: BASI = $(\text{Ba}_{0.22}\text{Sr}_{0.22}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_6$; SECA = $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$; SrP = $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Mn}^{2+}$ and MgF = $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$. As illustrated in Table III, the color temperature of the blends varied from 3374 to 3557 K, the

(56)

WO 01/59801

PCT/US01/15654

CRI varied from 91.3 to 93.5 and the efficacy varied from 264.7 to 285 lm/W. From Table III, it is apparent that the addition of the fourth red emitting phosphor results in a significant CRI increase. These high CRI blends are preferred for the white light illumination systems sold in the European lighting market.

5 The preferred embodiments have been set forth herein for the purpose of illustration. However, this description should not be deemed to be a limitation on the scope of the invention. Accordingly, various modifications, adaptations, and alternatives may occur to one skilled in the art without
10 departing from the spirit and scope of the claimed inventive concept.

(57)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A blue-green illumination system, comprising:
 a light emitting diode (11); and
 at least one luminescent material (21) having at least two peak emission
 5 wavelengths, wherein the emission CIE color coordinates of the at least two peak
 emission wavelengths are located within an area of a pentagon on a CIE
 chromaticity diagram, whose corners have the following CIE color coordinates:
 e) $x=0.0137$ and $y=0.4831$;
 b) $x=0.2240$ and $y=0.3890$;
 10 c) $x=0.2800$ and $y=0.4500$;
 g) $x=0.2879$ and $y=0.5196$; and
 h) $x=0.0108$ and $y=0.7220$.
2. The system of claim 1, wherein:
 15 the light emitted by the system lacks any significant visible component
 emitted by the light emitting diode (11).
3. The system of claim 2, wherein the light emitting diode (11) peak emission
 wavelength is between 360 and 420 nm; and
 20
4. The system of claim 3, wherein the light emitting diode (11) contains an
 InGaN active layer having a peak emission wavelength between 370 and 405 nm.
5. The system of claim 4, wherein the luminescent material (21) emission CIE
 25 color coordinates are $x=0.1 \pm 0.05$ and $y=0.52 \pm 0.05$.
6. The system of claim 1, wherein the emission CIE color coordinates of the at
 least one luminescent material are located within an area of a quadrilateral on a CIE
 chromaticity diagram, whose corners have the following CIE color coordinates:
 30 a) $x=0.000$ and $y=0.506$;

(58)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

- b) $x=0.224$ and $y=0.389$;
 c) $x=0.280$ and $y=0.450$; and
 d) $x=0.000$ and $y=0.730$.
- 5 7. The system of claim 1, wherein the emission CIE color coordinates of the at least one luminescent material are located within an area of a quadrilateral on a CIE chromaticity diagram, whose corners have the following CIE color coordinates:
- e) $x=0.0137$ and $y=0.4831$;
 f) $x=0.2094$ and $y=0.3953$;
 10 g) $x=0.2879$ and $y=0.5196$; and
 h) $x=0.0108$ and $y=0.7220$.
8. The system of claim 1, wherein:
 the at least one luminescent material (21) comprises a single
 15 $\text{AMgAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor; and
 A comprises at least one of Ba, Ca or Sr.
9. The system of claim 8, wherein:
 the $\text{AMgAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor comprises an $\text{AMg}_2\text{Al}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$
 20 phosphor; and
 A comprises at least 90% Ba.
10. The system of claim 9, wherein:
 the $\text{AMg}_2\text{Al}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor comprises a $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mg}_2$
 25 $\text{Mn}_y\text{Al}_4\text{O}_7$ phosphor;
 $0 < x \leq 0.2$; and
 $0.05 \leq y \leq 0.5$
11. The system of claim 1, wherein:

(59)

WO 01/79901

PCT/US01/15654

- the at least one luminescent material (21) comprises a single phosphor selected from:
- i) an $\text{EO}^*\text{AlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor, where E comprises at least one of Ba, Sr or Ca;
 - 5 ii) an $\text{EAIO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor, where E comprises at least one of Ba, Sr or Ca; or
 - iii) a $\text{GAIO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor, where G comprises at least one of K, Li, Na or Rb.
- 10 12. The system of claim 11, wherein:
- the $\text{EO}^*\text{AlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor comprises $x\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$;
 - the $\text{EAIO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor comprises $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_{19.5}$;
 - the $\text{GAIO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor comprises $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{11}\text{Mn}_2\text{O}_{11.5-2.5}$.
- 15 13. The system of claim 1, wherein:
- the at least one luminescent material (21) comprises a first phosphor having a first peak emission wavelength below 505 nm and a second phosphor having a second peak emission wavelength above 505 nm.
- 20 14. The system of claim 13, wherein the first peak emission wavelength is in a range from 440 to 455 nm and the second peak emission wavelength is in a range from 510 to 525 nm.
15. The system of claim 14, wherein the first phosphor comprises at least one of:
- 25 a) an AMgAlO:Eu^{2+} phosphor where A comprises at least one of Ba, Ca or Sr;
 - b) a DPOCl:Eu^{2+} phosphor where D comprises at least one of Sr, Ba, Ca or Mg;
 - c) an $\text{EO}^*\text{AlO:Eu}^{2+}$ phosphor, where E comprises at least one of Ba, Sr
 - 30 or Ca;

(60)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

- d) an EAIO:Eu^{2+} phosphor, where E comprises at least one of Ba, Sr or Ca; or
- e) a GAIO:Eu^{2+} phosphor, where G comprises at least one of K, Li, Na or Rb.
- 5 16. The system of claim 15, wherein the second phosphor comprises at least one of:
- f) an $\text{AMgAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor where A comprises at least one of Ba, Ca or Sr;
- 10 g) an $\text{BO*AlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor, where B comprises at least one of Ba, Sr or Ca;
- h) an $\text{EAIO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor, where E comprises at least one of Ba, Sr or Ca; or
- i) a $\text{GAIO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor, where G comprises at least one of K, Li, Na or Rb.
- 15 17. The system of claim 15, wherein:
- the AMgAlO:Eu^{2+} phosphor comprises $\text{AMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$, where A comprises at least 90% Ba;
- 20 the DPOCl:Eu^{2+} phosphor comprises $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_2(\text{PO}_4)_2\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$;
- the $\text{AMgAlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor comprises $\text{AMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, where A comprises at least 90% Ba;
- the BO*AlO:Eu^{2+} phosphor comprises $x\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$;
- 25 the EAIO:Eu^{2+} phosphor comprises $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_9\text{O}_{17}$; and
- the GAIO:Eu^{2+} phosphor comprises $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$;
- the $\text{BO*AlO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor comprises $x\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$;
- the $\text{EAIO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor comprises $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_{19.5}$; and
- the $\text{GAIO:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor comprises $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{11}\text{Mn}_2\text{O}_{18.5}$.
- 30 18. The system of claim 17, wherein:

(61)

WO 01/89801

PCT/US01/15654

- the $\text{AMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor comprises $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{27}$, where $0 < x \leq 0.2$;
- the $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor comprises $(\text{Sr}_{1-y-z}\text{Ba}_y\text{Ca}_z)_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_2\text{Cl}$, where $0.01 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$ and $0 \leq z \leq 0.1$.
- 5 the $\text{AMg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor comprises $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Al}_{14}\text{O}_{27}$, where $0 < x \leq 0.2$ and $0 < y \leq 0.5$;
- the $x\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor comprises $\text{Ba}_{0.7}\text{Eu}_{0.27}\text{Mn}_{0.20}\text{Al}_{10.9}\text{O}_{17.2}$;
- the $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{12-y}\text{Mn}_y\text{O}_{19.0-1}$ phosphor comprises $(\text{Ba}_{0.80}\text{Eu}_{0.10})\text{Al}_{11.6}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_{18.80}$; and
- 10 the $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{11-y}\text{Mn}_y\text{O}_{11.87-0.57}$ phosphor comprises $(\text{K}_{0.80}\text{Eu}_{0.10})\text{Al}_{10.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{10.97}$.
19. The system of claim 18, wherein:
- the first phosphor comprises $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{27}$, where $0 < x \leq 0.2$; and
- 15 the second phosphor comprises $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Al}_{14}\text{O}_{27}$, where $0 < x \leq 0.2$ and $0 < y \leq 0.5$.
20. The system of claim 19, wherein the at least one luminescent material (21) comprises the first phosphor and the second phosphor in a weight ratio of about 30:70 to about 8:92.
- 20 30:70 to about 8:92.
21. The system of claim 20, wherein the weight ratio of the first phosphor to the second phosphor is about 18:82.
- 25 22. The system of claim 21, wherein:
- the first phosphor and the second phosphor are interspersed; or
- the first phosphor and the second phosphor comprise discrete overlying layers.

(62)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

23. The system of claim 13, wherein at least one of the first phosphor or the second phosphor comprises a blend of at least two phosphors.

24. The system of claim 1, further comprising:

- 5 a shell (17) containing the light emitting diode (11);
an encapsulating material (19) between the shell (17) and the light emitting diode (11); wherein at least one luminescent material comprises at least one phosphor, and
- 10 a) the phosphor is coated over a surface of the light emitting diode (11);
b) the phosphor is interspersed in the encapsulating material (19); or
c) the phosphor is coated onto the shell (17).

25. The system of claim 24, further comprising:

- 15 a traffic signal housing (43) containing the blue-green illumination system (51); and
a traffic light lens (45) in front of the blue-green illumination system (51).

26. The system of claim 1, wherein radiation emitted from a Eu^{2+} activator results in a first peak emission wavelength and radiation emitted from a Mn^{2+} activator results in a second peak emission wavelength.

20

27. A traffic signal (41) comprising:

- a housing (43);
at least one lens (45);
- 25 a radiation source (1) having a peak emission wavelength of 420 nm and below; and
at least one luminescent material (3) having at least two peak emission wavelengths, wherein the emission CIE color coordinates of the at least two peak emission wavelengths are located within an area of a quadrilateral on a CIE
- 30 chromaticity diagram, whose corners have the following CIE color coordinates:

(63)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

- a) $x=0.000$ and $y=0.506$;
- b) $x=0.224$ and $y=0.389$;
- c) $x=0.280$ and $y=0.450$; and
- d) $x=0.000$ and $y=0.730$.

5

28. The traffic signal of claim 27, wherein the radiation source (1) comprises a light emitting diode (11).

29. The traffic signal of claim 28, wherein the emission CIE color coordinates of the at least two peak emission wavelengths are $x=0.1 \pm 0.05$ and $y=0.52 \pm 0.05$.

10

30. The traffic signal of claim 29, wherein the at least one luminescent material (1) comprises a blend of a $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ phosphor, where $0 < x \leq 0.2$, and a $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_{2-y}\text{Mn}_y\text{Al}_2\text{O}_7$ phosphor, where $0 < x \leq 0.2$ and $0 < y \leq 0.5$ in a weight ratio of about 30:70 to about 8:92.

15

31. The traffic signal of claim 30, wherein the weight ratio is about 18:82.

32. A method of making a blue-green light illumination system, comprising:
blending a first phosphor powder having a first peak emission wavelength and a second phosphor powder having a second peak emission wavelength to form a phosphor powder mixture having emission CIE color coordinates located within an area of a pentagon on a CIE chromaticity diagram, whose corners have the following CIE color coordinates:

20

- e) $x=0.0137$ and $y=0.4831$;
- b) $x=0.2240$ and $y=0.3890$;
- c) $x=0.2800$ and $y=0.4500$;
- g) $x=0.2879$ and $y=0.5196$; and
- h) $x=0.0108$ and $y=0.7220$; and

25

(64)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

placing the phosphor powder mixture (3, 21) into the illumination system adjacent a radiation source (1).

33. The method of claim 32, wherein the radiation source (1) comprises a light emitting diode (11).

34. The method of claim 33, wherein:
the light emitting diode (11) peak emission wavelength is between 370 and 405 nm; and
the phosphor powder mixture (21) emission CIE color coordinates are $x=0.1 \pm 0.05$ and $y=0.52 \pm 0.05$.

35. The method of claim 34, wherein the step of blending comprises blending a first phosphor powder selected from at least one of:
a) a $AMgAlO:Eu^{2+}$ phosphor where A comprises at least one of Ba, Ca or Sr; or
b) a $DPOCl:Eu^{2+}$ phosphor where D comprises at least one of Sr, Ba, Ca or Mg; and
a second phosphor powder selected from at least one of:
c) a $AMgAlO:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ phosphor where A comprises at least one of Ba, Ca or Sr;
d) an $EaO^*AlO:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ phosphor, where E comprises at least one of Ba, Sr or Ca;
e) an $EAIO:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ phosphor, where E comprises at least one of Ba, Sr or Ca; or
f) a $GAIO:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ phosphor, where G comprises at least one of K, Li, Na or Rb.

36. The method of claim 35, wherein the step of blending the first phosphor powder and the second phosphor powder comprises blending (Ba,

(65)

WD 01/89001

PCT/US01/15654

$\text{Eu}_2\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_{10}$, where $0 < x \leq 0.2$, and $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_4\text{O}_{10}$, where $0 < x \leq 0.2$ and $0 < y \leq 0.5$ in a weight ratio of about 30:70 to about 8:92.

37. The method of claim 36, wherein the weight ratio is about 18:82.
38. The method of claim 33, further comprising:
 - placing the light emitting diode (11) into a shell (17); and
 - filling the shell (17) with an encapsulating material (19).
39. The method of claim 38, further comprising:
 - a) coating a suspension of the phosphor powder mixture and a solvent over a surface of the light emitting diode (11) and drying the suspension;
 - b) interspersing the phosphor powder mixture (21) in the encapsulating material (19); or
 - c) coating a suspension of phosphor powder mixture and a solvent onto the shell (17) and drying the suspension.
40. The method of claim 32, wherein the emission CIE color coordinates of the phosphor powder mixture (21) are located within an area of a quadrilateral on a CIE chromaticity diagram, whose corners have the following CIE color coordinates:
 - a) $x=0.000$ and $y=0.506$;
 - b) $x=0.224$ and $y=0.389$;
 - c) $x=0.280$ and $y=0.450$; and
 - d) $x=0.000$ and $y=0.730$.
41. The method of claim 40, further comprising placing the illumination system (51) into a traffic signal housing (43).

(66)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

42. The method claim 32, wherein the emission CIE color coordinates of the phosphor powder mixture are located within an area of a quadrilateral on a CIE chromaticity diagram, whose corners have the following CIE color coordinates:

- e) $x=0.0137$ and $y=0.4831$;
- 5 f) $x=0.2094$ and $y=0.3953$;
- g) $x=0.2879$ and $y=0.5196$; and
- h) $x=0.0108$ and $y=0.7220$.

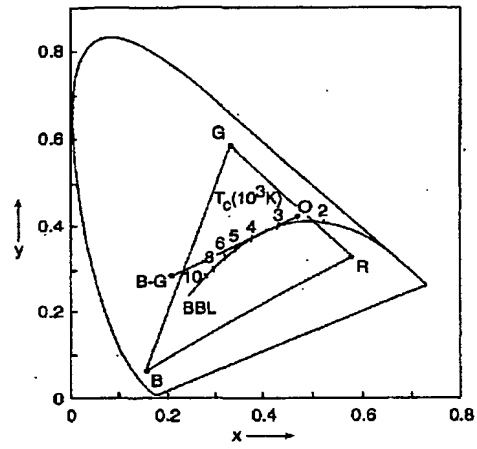
- 10 43. The method of claim 42, further comprising placing the illumination system into an automotive display.

(67)

WO 01/89601

PCT/US01/15454

1/3

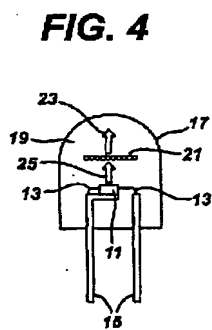
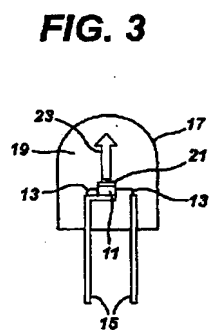
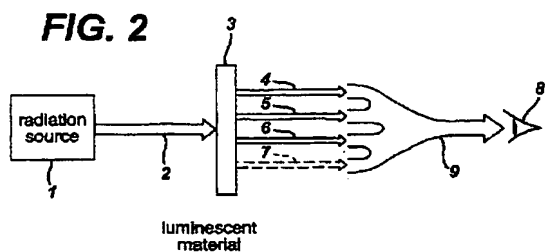
FIG. 1

(68)

WO 01/59001

PCT/US01/15654

2/3



(69)

WO 01/89001

PCT/US01/15654

3/3

FIG. 5

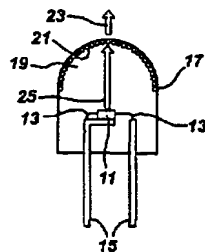


FIG. 6

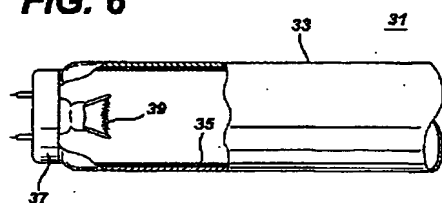
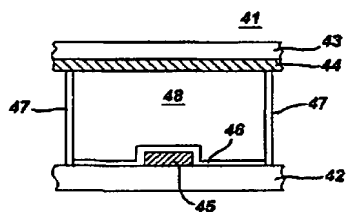


FIG. 7



(70)

フロントページの続き

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 スリバスタバ, アロク・マニ

アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、ニスカユナ、フィロメナ・ロード、1378番

(72) 発明者 コマンゾ, ホリー・アン

アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、ニスカユナ、イースタン・パークウェイ、2506番

(72) 発明者 マクナルティ, トマス・フランシス

アメリカ合衆国、12019、ニューヨーク州、ボールストン・レイク、ソレル・コート、4シー
(番地なし)

Fターム(参考) 4H001 XA03 XA04 XA08 XA11 XA12 XA13 XA15 XA17 XA19 XA20

XA37 XA38 YA25 YA63

5F041 AA11 AA41 CA40 DA17 DB01 EE25

【公表番号】特表2004-501512
【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【ST公報種別】A5
【公表日】2004年(2004)1月15日
【出願番号】特願2001-584500
【発行日】2005年(2005)1月27日
【部門区分】第7部門第2区分
【年通号数】2004002
【国際特許分類第7版】

H01L 33/00

C09K 11/64

C09K 11/73

【FI】

H01L 33/00 C

H01L 33/00 N

C09K 11/64 CPM

C09K 11/73 CPX

【手続補正書】

【提出日】2002年(2002)11月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

発光ダイオード(11)と、
約575～約620nmのピーク発光波長を有する第1の発光材料と、
第1の発光材料とは異なる約495～約550nmのピーク発光波長を有する第2の発光材料と、
第1及び第2の発光材料とは異なる約420～約480nmのピーク発光波長を有する第3の発光材料と
を含む白色光照明装置。

【請求項2】

当該装置から放出される白色光(23)が前記発光ダイオードから放出される有意の可視成分を含まない、請求項1記載の装置。

【請求項3】

前記発光ダイオード(11)のピーク発光波長が360～420nmの範囲内にある、請求項1記載の装置。

【請求項4】

前記発光ダイオード(11)が370～405nmの範囲内にピーク発光波長を有するInGa_N活性層を含む、請求項3記載の装置。

【請求項5】

前記発光ダイオード(11)から放出される放射(25)が第1、第2及び第3の発光材料を有意には通過しない、請求項1記載の装置。

【請求項6】

約620～670nmの範囲内にピーク発光波長を有する第4の発光材料をさらに含む、請求項1記載の装置。

【請求項7】

(2)

第1の発光材料が第1の $\text{APO}:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} 蛍光体(式中、AはSr、Ca、Ba及びMgの1種以上を含む)を含む、請求項1記載の装置。

【請求項8】

前記第1の蛍光体が $(\text{A}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (式中、AはSrであり、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$)を含む、請求項7記載の装置。

【請求項9】

前記第2の発光材料が、

a) $\text{ASiO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、AはBa、Ca、Sr及びMgの1種以上を含む)、
b) $\text{ADSiO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上からなり、DはMg及びZnの1種以上を含む)、又は

c) $\text{AAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、AはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)

の1種以上から選ばれた第2の蛍光体を含む、請求項7記載の装置。

【請求項10】

前記 $\text{ASiO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 蛍光体(式中、AはBa、Sr及びCaを含み、 $0 < x \leq 0.2$)からなり、

前記 $\text{ADSiO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{DSiO}_7$ 蛍光体(式中、 $0 < x \leq 0.2$)からなり、又は

前記 $\text{AAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 蛍光体(式中、 $0 < x \leq 0.2$)からなる、請求項9記載の装置。

【請求項11】

前記第3の発光材料が、

20

d) $\text{AMgAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上を含む)、

e) $\text{DPOCl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、DはSr、Ba、Ca及びMgの1種以上を含む)、

f) $\text{EO*AlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)

g) $\text{EAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)、及び

h) $\text{GAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、GはK、Li、Na及びRbの1種以上を含む)

の1種以上から選択される第3の蛍光体を含む、請求項9記載の装置。

【請求項12】

前記 $\text{AMgAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$ (式中、AはBaを含み、 $0 \leq x \leq 0.2$)からなり、

前記 $\text{DPOCl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{Sr}_{1-y-z}\text{Ba}_y\text{Ca}_z)_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (式中、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$)からなり、

前記 $\text{EO*AlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $z(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O*6Al}_2\text{O}_3$ (式中、 $1 \leq z \leq 1.8$ 、 $0 \leq x \leq 0.2$)からなり、

前記 $\text{EAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_2\text{O}_9$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.2$)からなり、又は

前記 $\text{GAlO}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{11}\text{O}_{11.07}$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.2$)からなる、請求項11記載の装置。

【請求項13】

前記第1、第2及び第3の蛍光体が蛍光体ブレンド(21)中に散在しており、

発光ダイオード(11)のピーク発光波長が360~420nmの範囲内にあり、かつ

発光ダイオードからの入射放射(25)にตอบสนองして蛍光体ブレンド(21)から放出される白色光が3000~6500Kの色温度、70を上回るCRI及び300lm/Wを上回る視感度を有する、請求項11記載の装置。

【請求項14】

(3)

前記蛍光体ブレンド(21)が、約55～約75重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約11～約22重量%の $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、及び約13～約22重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体からなる、請求項13記載の装置。

【請求項15】

放射源(1)がピーク発光波長約380nmのLED(11)からなり、かつ

前記蛍光体ブレンド(21)が、約57.5重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約21.5重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、及び約21重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体からなる、請求項14記載の装置。

【請求項16】

放射源(1)がピーク発光波長約390nmのLED(11)からなり、かつ

前記蛍光体ブレンド(21)が、約61.4重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約19.4重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、及び約19.2重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体からなる、請求項14記載の装置。

【請求項17】

放射源(1)がピーク発光波長約405nmのLED(11)からなり、かつ

前記蛍光体ブレンド(21)が、約73.7重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約12.1重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、及び約14.2重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体からなる、請求項14記載の装置。

【請求項18】

3.5MgO*0.5MgF₂*GeO₂:Mn⁴⁺からなる第4の蛍光体をさらに含む、請求項11記載の装置。

20

【請求項19】

前記第1、第2、第3及び第4の蛍光体が蛍光体ブレンド(21)中に散在しており、

発光ダイオード(11)のピーク発光波長が360～420nmの範囲内にあり、かつ

発光ダイオードからの入射放射(25)に应答して蛍光体ブレンド(21)から放出される白色光が3000～4100Kの色温度、90を上回るCRI及び200lm/Wを上回る視感度を有する、請求項18記載の装置。

【請求項20】

前記蛍光体ブレンド(21)が、約11～約43重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約9～約15重量%の $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、約6～約14重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、及び約30～約71重量%の3.5MgO*0.5MgF₂*GeO₂:Mn⁴⁺蛍光体からなる、請求項19記載の装置。

30

【請求項21】

放射源(1)がピーク発光波長約380nmのLED(11)からなり、かつ

前記蛍光体ブレンド(21)が、約12.7重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約10重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、約7.4重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、及び約69.9重量%の3.5MgO*0.5MgF₂*GeO₂:Mn⁴⁺蛍光体からなる、請求項20記載の装置。

【請求項22】

放射源(1)がピーク発光波長約390nmのLED(11)からなり、かつ

前記蛍光体ブレンド(21)が、約17.6重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約11.8重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、約9重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、及び約61.6重量%の3.5MgO*0.5MgF₂*GeO₂:Mn⁴⁺蛍光体か

(4)

らなる、請求項20記載の装置。

0

8

【請求項23】

放射源(1)がピーク発光波長約405nmのLED(11)からなり、かつ

前記蛍光体ブレンド(21)が、約41.5重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約14.2重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、約12.8重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、及び約31.5重量%の $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体からなる、請求項20記載の装置。

【請求項24】

当該装置が、

発光ダイオード(11)を収容したシェル(17)と、

シェル(17)と発光ダイオード(11)との間の封入材料(19)と

をさらに含んでおり、しかも

a) 蛍光体ブレンド(21)が発光ダイオード(11)の表面に塗布されているか、

b) 蛍光体ブレンド(21)が封入材料(19)中に散在しているか、或いは

c) 蛍光体ブレンド(21)がシェル(17)に塗布されている、

請求項13記載の装置。

【請求項25】

3種類以上の蛍光体を含む白色発光蛍光体ブレンド(3, 21)であって、360~420nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射(2, 25)に应答して当該蛍光体ブレンド(3, 21)から放出される白色光(9)が3000~6500Kの範囲内の色温度、70を上回るCRI、及び200lm/Wを上回る視感度を有する白色発光蛍光体ブレンド(3, 21)。

20

【請求項26】

370~405nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射(2, 25)に対して、視感度が264lm/Wを上回り、色温度が3300~4100Kの範囲内にある、請求項25記載の蛍光体ブレンド。

【請求項27】

前記視感度が340lm/Wを上回る、請求項26記載の蛍光体ブレンド。

【請求項28】

当該蛍光体ブレンド(3, 21)が、約55~約75重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約11~約22重量%の $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、及び約13~約22重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体からなる、請求項27記載の蛍光体ブレンド。

【請求項29】

30

当該蛍光体ブレンド(3, 21)が、約57.5重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約21.5重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、及び約21重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体からなる、請求項28記載の蛍光体ブレンド。

【請求項30】

当該蛍光体ブレンド(3, 21)が、約61.4重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約19.4重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、及び約19.2重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体からなる、請求項28記載の蛍光体ブレンド。

【請求項31】

当該蛍光体ブレンド(3, 21)が、約73.7重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約12.1重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、及び約14.2重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体からなる、請求項28記載の蛍光体ブレンド。

【請求項32】

(5)

CRIが90を上回る、請求項26記載の蛍光体ブレンド。

10

【請求項33】

3. $5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ からなる第4の蛍光体をさらに含む、請求項32記載の蛍光体ブレンド。

【請求項34】

前記蛍光体ブレンド(21)が、約11～約43重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約9～約15重量%の $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、約6～約14重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、及び約30～約71重量%の $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ 蛍光体からなる、請求項32記載の蛍光体ブレンド。

【請求項35】

当該蛍光体ブレンド(3, 21)が、約12.7重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約10重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、約7.4重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、及び約69.9重量%の $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ 蛍光体からなる、請求項34記載の蛍光体ブレンド。

【請求項36】

当該蛍光体ブレンド(3, 21)が、約17.6重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約11.8重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、約9重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、及び約61.6重量%の $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ 蛍光体からなる、請求項34記載の蛍光体ブレンド。

【請求項37】

当該蛍光体ブレンド(3, 21)が、約41.5重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体、約14.2重量%の $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Eu}_{0.05})_2\text{SiO}_4$ 蛍光体、約12.8重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体、及び約31.5重量%の $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ 蛍光体からなる、請求項34記載の蛍光体ブレンド。

【請求項38】

放射源(1)と、

第1の $\text{APO} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体(式中、AはSr、Ca、Ba及びMgの1種以上を含む)と、

a) $\text{ASiO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、AはBa、Ca、Sr及びMgの1種以上を含む)、

b) $\text{ADSiO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上を含み、DはMg及びZnの1種以上を含む)、及び

c) $\text{AAlO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、AはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)

の1種以上から選択される第2の蛍光体と、

d) $\text{AMgAlO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、AはBa、Ca及びSrの1種以上を含む)、

e) $\text{DPOCl} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、DはSr、Ba、Ca及びMgの1種以上を含む)、及び

f) $\text{EO}^*\text{AlO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)

g) $\text{EAlO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、EはBa、Sr及びCaの1種以上を含む)、及び

h) $\text{GAlO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体(式中、GはK、Li、Na及びRbの1種以上を含む)

の1種以上から選択される第3の蛍光体と

を含む白色光照明装置。

【請求項39】

前記第1の蛍光体が $(\text{A}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y)_2\text{P}_{20}\text{O}_{70}$ (式中、AはSrであり、

(6)

$0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ ）からなり、

前記 $\text{ASiO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 蛍光体（式中、AはBa、Sr及びCaを含み、 $0 < x \leq 0.2$ ）からなり、

前記 $\text{ADSiO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{DSiO}_7$ 蛍光体（式中、 $0 < x \leq 0.2$ ）からなり、又は

前記 $\text{AAIO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 蛍光体（式中、 $0 < x \leq 0.2$ ）からなり、

前記 $\text{AMgAlO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ （式中、AはBaを含み、 $0 \leq x \leq 0.2$ ）からなり、

前記 $\text{DPOCl} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{Sr}_{1-y-z}\text{Ba}_y\text{Ca}_z)_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ （式中、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ ）からなり、

前記 $\text{EO}^*\text{AlO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $z(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}^*6\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 $1 \leq z \leq 1.8$ 、 $0 \leq x \leq 0.2$ ）からなり、

前記 $\text{EAlO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.2$ ）からなり、又は

前記 $\text{GAlO} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が $(\text{K}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_{11}\text{O}_{11.07}$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.2$ ）からなり、

$3.5\text{MgO} * 0.5\text{MgF}_2 * \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ からなる第4の蛍光体をさらに含む、請求項38記載の装置。

【請求項40】

当該照明装置がLEDランプ、蛍光ランプ（31）又はプラズマディスプレイ（41）を含み、かつ放射源（1）がLEDチップ（11）、又は蛍光ランプ（31）もしくはプラズマディスプレイ（41）に含まれるガスを含む、請求項39記載の装置。

【請求項41】

約575～約620nmのピーク発光波長を有する第1の蛍光体粉末と、約495～約550nmのピーク発光波長を有する第2の蛍光体粉末と、約420～約480nmのピーク発光波長を有する第3の蛍光体粉末とを混合して蛍光体粉末混合物を調製する工程と、
該蛍光体粉末混合物を発光ダイオード（11）に隣接して白色光照明装置内に配置する工程とを含む白色光照明装置の製造方法。

【請求項42】

360～420nmの範囲内にピーク波長を有する入射放射（2、25）に応答して蛍光体ブレンド（21）から放出される白色光が3000～6500Kの色温度、70を上回るCRI及び200lm/Wを上回る視感度をもつように前記第1、第2及び第3の蛍光体の量を選択する工程ことを含む、請求項41記載の方法。

【請求項43】

前記選択工程が、約346lm/Wを上回る視感度を達成すべく、約55～約75重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 蛍光体粉末を選択し、約11～約22重量%の $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を選択し、かつ約13～約22重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を選択することを含む、請求項42記載の方法。

【請求項44】

前記選択工程が、約90を上回るCRIを達成すべく、約11～約43重量%の $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 蛍光体を選択し、約9～約15重量%の $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を選択し、約6～約14重量%の $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を選択し、かつ約30～約71重量%の $3.5\text{MgO} * 0.5\text{MgF}_2 * \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ 蛍光体を選択することを含む、請求項42記載の方法。

(7)

【請求項45】

13

0

14

370～405nmの範囲内にピーク発光波長を有する発光ダイオード(11)をシェル(17)内に配置する工程と、

封入材料(19)をシェル(17)に充填する工程と、

次のいずれかの工程：

a) 蛍光体粉末混合物と溶媒との懸濁液を発光ダイオード(11)の表面に塗布し、懸濁液を乾燥させる工程、

b) 蛍光体粉末混合物(21)を封入材料(19)中に散在させる工程、又は

c) 蛍光体粉末混合物と溶媒との懸濁液をシェル(17)に塗布し、懸濁液を乾燥させる工程

をさらに含む、請求項42記載の方法。